

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM, SIR W. H. BRAGG-LONDON, W. L. BRAGG-MANCHESTER,
V. M. GOLDSCHMIDT-OSLO, K. HONDA-SENDAI, F. M. JAEGER-GRONINGEN, A. JOFFÉ-
LENINGRAD, ST. KREUTZ-KRAKAU, SIR H. A. MIERS-LONDON, C. PALACHE-CAMBRIDGE
(MAAS.), W. J. VERNADSKY-LENINGRAD, R. W. G. WYCKOFF-NEW YORK

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 94

1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H. / LEIPZIG

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W. 1

Inhaltsverzeichnis des 94. Bandes.

Heft 1. (Ausgegeben im April 1936.)

	Seite
<i>H. A. Klasens, W. G. Perdok and P. Terpstra</i> (Groningen, Netherlands), Crystallography of Magnesium-Sulphite, Cobalt-Sulphite and Nickel-Sulphite. (With 5 figures)	1
<i>John Iball</i> (London), The Crystal Structure of condensed Ring Compounds, III: Three carcinogenic hydrocarbons: 1:2-Benzpyrene, Methylcholanthrene and 5:6-cycloPenteno-1:2-benzanthracene. (With 10 figures)	7
<i>A. Komar</i> (Leningrad), Calculation of the Laue Patterns from Plastically bent Crystals of NaCl . (With 7 figures)	22
<i>I. I. Schafranowski</i> (Leningrad), Die Verteilung polarer Distanzen in Kristallen mittlerer Syngonien. (Mit 4 Textfiguren)	33
<i>A. Ievins und M. Straumanis</i> (Riga), Experimentelle oder rechnerische Fehlerelimination bei Debye-Scherrer-Aufnahmen? (Mit 1 Textfigur)	40
<i>G. F. Kossolapow und A. K. Trapesnikow</i> (Moskau), Röntgenographische Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Beryllium und Zinn. (Mit 2 Textfiguren)	53
<i>H. Strunz</i> (München, z. Zt. Zürich), Vergleichende röntgenographische und morphologische Untersuchung von Andalusit (AlO) AlSiO_4 , Libethenit (CuOH) CuPO_4 und Adamin (ZnOH) ZnAsO_4 . (Mit 5 Textfiguren) . .	60
<i>R. H. J. Roborgh</i> (Wageningen) und <i>N. H. Kolkmeijer</i> (Utrecht, Holland), Über die Struktur des Adsorptionskomplexes der Tone	74
<i>A. Papapetrou</i> (Athen), Vereinfachte Berechnung der strukturellen Doppelbrechung. (Mit 2 Textfiguren)	80
<i>Errata</i>	86

Heft 2/3. (Ausgegeben im Juni 1936.)

<i>M. J. Buerger</i> (Cambridge, Massachusetts), An Apparatus for Conveniently Taking Equi-Inclination Weissenberg Photographs. (With 6 figures) .	87
<i>F. Seitz</i> (Princeton, New Jersey, USA.), A Matrix-algebraic Development of the Crystallographic Groups. IV	100
<i>J. J. Miller</i> (Texas), The Crystal Structure of Anhydrous Sodium Chromate, Na_2CrO_4 . (With 1 figure)	131

<i>W. Minder</i> und <i>E. Stocker</i> (Bern), Zur Kenntnis des Trithioharnstoffcupchlorids	137
<i>James D. McCullough</i> (Pasadena, Calif.), The Crystal Structure of Potassium Chlorosmate, K_2OsCl_6 , and of Potassium Bromosmate, K_2OsBr_6 . (With 5 figures)	143
<i>P. P. Ewald</i> und <i>E. Schmid</i> (Stuttgart), Die optische und die Interferenz-Totalreflexion bei Röntgenstrahlen. I. (Mit 11 Textfiguren)	150
<i>Erich Schmid</i> (Stuttgart), Die optische und die Interferenz-Totalreflexion bei Röntgenstrahlen. II. (Mit 10 Textfiguren)	165
<i>Ludo K. Frevel</i> (Pasadena, Calif.), The Crystal Structure of Ammonium Azide, NH_4N_3 . (With 7 figures)	197
<i>I. Fankuchen</i> (Manchester), Structure of Silver Uranyl Acetate. (With 6 figures)	212
<i>F. Machatschki</i> (Tübingen), Die Kristallstruktur von Tiefquarz SiO_2 und Aluminiumorthoarsenat $AlAsO_4$. (Mit 1 Textfigur)	222
<i>C. H. MacGillavry</i> und <i>J. M. Bijvoet</i> (Amsterdam), Die Kristallstruktur der Cadmium- und Quecksilber-Diammin-Dihalogenide. (Mit 3 Textfiguren)	231

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>Brita Aminoff</i> (Stockholm), Über die Kristallstruktur von K_2ReCl_6 . (Mit 1 Textfigur)	246
<i>Bücherbesprechungen</i>	248

Heft 4. (Ausgegeben im Juli 1936.)

<i>C. H. MacGillavry</i> und <i>J. M. Bijvoet</i> (Amsterdam), Die Kristallstruktur von $Zn(NH_4)_2Cl_2$ und $Zn(NH_4)_2Br_2$. (Mit 1 Textfigur)	249
<i>Otto Kraus</i> (München), Untersuchungen über das Kristallgitter von Heteropolysäuren und deren Salzen	256
<i>W. Q. Kennedy</i> und <i>B. E. Dizon</i> (Edinburgh), Hydro-Amphibole from South Devon	280
<i>M. U. Cohen</i> (New York), The Elimination of Systematic Errors in Powder Photographs (With 6 figures)	288
<i>W. G. Burgers</i> und <i>F. M. Jacobs</i> (Eindhoven, Holland), Crystal Structure of β -Titanium	299
<i>W. G. Burgers</i> (Eindhoven, Holland), Electron-Diffraction Photograph of a Random Arrangement of "Cross-Grating Crystallites". (With 3 figures)	301
<i>M. U. Cohen</i> (New York), The Calculation of Precise Lattice Constants from X-Ray Powder Photographs	306

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>Giorgio Peyronel</i> (Milano), Struttura del Pirofosfato di Uranio: UP_2O_7 . .	311
<i>L. Dolar-Mantuani</i> (Ljubljana, Jugoslawien), Plagioklas aus der Lieserschlucht bei Spittal a. d. Drau. (Mit 2 Textfiguren)	313
<i>Bücherbesprechungen</i>	317
<i>Strukturbericht: Titelsammlung (1. Januar bis 1. Juni 1936)</i>	319

Heft 5. (Ausgegeben im August 1936.)

<i>Carl W. Correns</i> und <i>M. Mehmel</i> (Rostock), Über den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit. (Mit 3 Textfiguren)	337
<i>Th. Neugebauer</i> (Budapest), Über die Ionendeformation in binären Kristallen. (Mit 1 Textfigur)	349
<i>Konstanty Hrynakowski</i> und <i>Maria Szymt</i> (Poznań, Polen), Das Verhalten der Modifikationen des Ammoniumnitrats im Dreistoffsystem: Ammoniumnitrat — Harnstoff — Resorcin. (Mit 6 Textfiguren)	358
<i>St. v. Náray-Szabó</i> (Szeged, Ungarn), Röntgenographische Untersuchung des Aluminium-12-borids AlB_{12}	367
<i>W. A. Wooster</i> (Cambridge, England), On the Crystal Structure of Gypsum, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. (With 8 figures)	375
<i>John Iball</i> (London), The Crystal Structure of Condensed Ring Compounds: IV. Fluorene and Fluorenone. (With 7 figures)	397

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>J. D. H. Donnay</i> (Baltimore), Über die Bestimmungstabellen für Kristalle.	410
<i>K. May</i> (Berlin), Die Kristallstruktur des Rubidium-Sulfids Rb_2S	412
<i>St. v. Náray-Szabó</i> (Szeged, Ungarn), Zur Struktur des Baddeleyits ZrO_2	414
Bücherbesprechungen	417
Strukturbericht: Titelsammlung (1. Juni bis 30. Juni 1936)	419

Heft 6. (Ausgegeben im September 1936.)

<i>M. J. Buerger</i> (Cambridge, Massachusetts U.S.A.), A Systematic Method of Investigating Superstructures, Applied to the Arsenopyrite Crystal Structural Type. (With 1 figure)	425
<i>W. S. Miller</i> and <i>A. J. King</i> (Syracuse-New York), The Structure of Polysulfides: I. Barium Trisulfide. (With 4 figures)	439
<i>A. F. Wells</i> (Cambridge), The Crystal Structures of Alkyl Metallic Complexes. (With 5 figures)	447
<i>H. Tertsch</i> (Wien), Bemerkungen zur Frage der Verbreitung und zur Geometrie der Zwillingsbildungen. (Mit 2 Textfiguren)	461
<i>G. E. Ziegler</i> (Chicago), The Crystal Structure of Potassium Nitrite, KNO_2 . (With 3 figures)	491

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>Dan McLachlan</i> , Mechanical Method for Drawing Pole-Figures. (With 3 figures)	500
Bücherbesprechungen	506
Strukturbericht: Titelsammlung (1. Juli bis 31. August 1936)	508
Autorenregister zu Band 94	518
Sachregister zu Band 94	519

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

Crystallography of Magnesium-Sulphite, Cobalt-Sulphite and Nickel-Sulphite.

By H. A. Klasens, W. G. Perdok and P. Terpstra, Groningen (Netherlands).

Preparation of the Crystals.

While magnesium sulphite is deposited in good crystals from a slowly cooling warm solution, crystals of the sulphites of cobalt and nickel cannot be won by this simple method, owing to their poor solubility. With these salts a solution of the bisulphite was prepared by conducting SO_2 into a suspension of the carbonate. When this solution is set apart, SO_2 escapes slowly and the normal sulphite is deposited in fairly good crystals.

Goniometric Data.

$MgSO_3 \cdot 6H_2O$ crystallizes in hemimorphic, trigonal crystals (fig. 1); exhibiting predominately $r = \{400\}$, $c = \{111\}$ and $s = \{011\}$; also $m = \{110\}$ and $n = \{10\bar{1}\}$. The angle $s - c = (011) - (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 30^\circ 42'$; $r - c = (100) - (111) = 49^\circ 54'$. The Millerian rhombohedral angle $\alpha = 96^\circ 16'$. In the description according to Bravais' method the axial ratio $a : c = 1 : 1.0287$.

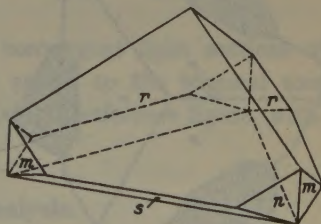


Fig. 1.

$CoSO_3 \cdot 6H_2O$, is deposited as ruby-coloured trigonal crystals, resembling those of magnesium sulphite (apart from the colour). The signal-images from the faces are not sufficiently clear to afford trustworthy values for the basal angle. Collecting the various results of the angular measurements the following mean values (of poor accuracy) were extracted: $s - c = (011) - (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 30^\circ 6'$; $r - c = (100) - (111) = 49^\circ 13'$; $\alpha = 97^\circ 4'$; $a : c = 1 : 1.004$.

$NiSO_3 \cdot 6H_2O$, crystallizes in emerald green trigonal crystals, which by their shape not only display the hemimorphic character of the trigonal axis (as do the crystals of the *Mg*- and the *Co*-salts) but show also very clearly the absence of symmetry planes passing through that axis. Fig. 2 shows a typical crystal exhibiting the two forms *m* and *n* developed to a very different extent. In every crop of crystals

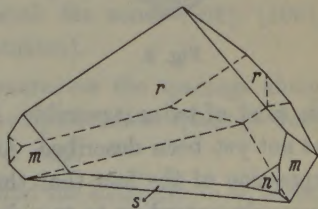


Fig. 2.

1) C. f. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 54 (1935) 728.

the two enantiomorphous varieties are both found in large quantities. Goniometric measurements yielded the following values: $s - c = (0\bar{1}\bar{1}) - (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 30^\circ 18'$; $r - c = (100) - (111) = 49^\circ 27'$; $\alpha = 96^\circ 47'$; $a : c = 1 : 1.012$.

Twin crystals. Very remarkable are the star shaped twins, which are abundant with the *Ni* salt and very common with the two other sulphites. According to Groth (Chem. Kryst. Vol. II, p. 301 — Groth's formula $MgSO_3 \cdot 3H_2O$ is erroneous —) Des Cloizeaux described the magnesiumsulphite twins as follows: »sternförmige Zwillinge; zwei Individuen sind, einander entgegengesetzt, mit der Basis verwachsen, wobei der eine Kristall gegen den anderen um 60° gedreht ist«.

The twins of nickel-sulphite show by their succession of the faces m and n , which are always of very different sizes, that Des Cloizeaux's description cannot hold. We have here a very interesting case of twinning, defined by a twin-law, which can be preferably stated as follows: the twin crystals consist of two enantiomorphous individuals united symmetrically about a centre of symmetry (fig. 3).

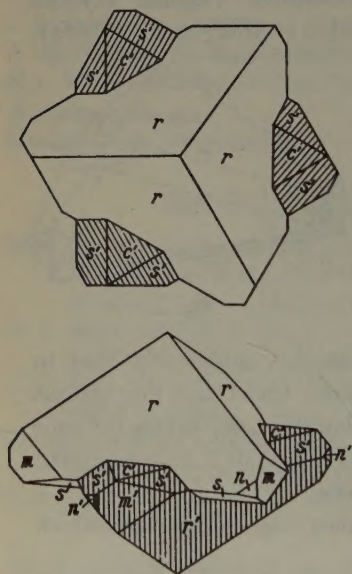


Fig. 3.

I will be obvious that this twin law is only possible in those crystal classes which do not possess a centre of symmetry. In the classes however possessing a plane of symmetry or a diagonal axis our twin law can also be expressed by means of a twin axis or a twin plane respectively. The only remaining classes are C_1 , and C_3 , in which a twin about a centre of symmetry cannot be expressed by the usually employed plane of symmetry or diagonal axis. Now our sulphites, as will be clear from the data given above, belong to the class C_3 , so that for them

this kind of twins is possible. As far as we are aware, this type of twins has not yet been described. As will be seen later this twin is simply the expression of the fact that the growth of the crystal has occurred simultaneously according to two distinct but intimately related orientations, owing to the SO_3 -groups in the act of crystallisation taking up two alternative positions with equal facility.

Physical Properties.

When examined according to the method of Giebe and Scheibe the crystals of the three sulphites all show a strong piezoelectric effect.

Several determinations with some small transparent crystals by the immersion method yielded for the specific gravity the following results:

$MgSO_3 \cdot 6H_2O$ 1,725;
$CoSO_3 \cdot 6H_2O$ 2,011;
$NiSO_3 \cdot 6H_2O$ 2,027.

The crystals are all uniaxial negative, and the refractive indices are:

		ω	ε
$MgSO_3 \cdot 6H_2O$	Hg yellow	1,511	1,464
	Hg blue	1,524	1,474
$CoSO_3 \cdot 6H_2O$	daylight	1,55 ₃	1,50 ₆
$NiSO_3 \cdot 6H_2O$	Hg green	1,552	1,509

Examined between crossed nicols in convergent light sections of *Mg*-sulphite and *Ni*-sulphite cut at right angles to the trigonal axis (thickness ± 1 mm) gave the ordinary uniaxial interference figure, without any trace of rotatory polarisation.

Results of X-ray analysis.

A Laue-photograph of *Mg*-sulphite, taken with the trigonal axis parallel to the X-ray beam showed a threefold symmetry but no plane of symmetry parallel to the principal axis. This photograph thus confirms that the class is C_3 . When Bravais-Miller indices are assigned to the Laue spots by means of the gnomonic projection, the large majority of spots show that $2h + k + l$ can be divided by 3. We must therefore assume that the structure is based on a rhombohedral lattice. This conclusion is confirmed by oscillation-photographs, which were taken with the axis of rotation in coincidence with the zones $[001]$, $[100]$, $[1\bar{1}0]$ and $[111]$ resp. (Bravais-Miller notation).

These oscillation photographs yielded moreover the spacings along the mentioned zone-axes. In the case of *Mg*-sulphite these spacings were found to be 9,11 Å; 8,90 Å; 15,2 Å and 5,97 Å resp.

Having found the crystal class to be C_3 and the structure to be based on a rhombohedral space lattice, we can at once determine the space group, for among the space groups of the class C_3 it is only C_3^4 that has a rhombohedral lattice. Therefore the space group is C_3^4 .

Powder photographs of the three salts are almost exactly identical. They yielded the following quadratic forms (the effective wave length is 1,538 Å):

$$MgSO_3 \cdot 6H_2O; \sin^2 \vartheta = 0,01013 (h^2 + k^2 + hk) + 0,00721 l^2$$

$$CoSO_3 \cdot 6H_2O; \sin^2 \vartheta = 0,01013 (h^2 + k^2 + hk) + 0,00723 l^2$$

$$NiSO_3 \cdot 6H_2O; \sin^2 \vartheta = 0,010245 (h^2 + k^2 + hk) + 0,00728 l^2.$$

From these we calculate:

	<i>c</i>	<i>a</i>	sp. w.	α	$r-c$
<i>MgSO</i> ₃ · 6 <i>H</i> ₂ <i>O</i>	9,052 Å	8,820 Å	1,724	96° 20'	49° 50'
<i>CoSO</i> ₃ · 6 <i>H</i> ₂ <i>O</i>	9,040 »	8,822 »	2,008	96 22	49 48
<i>NiSO</i> ₃ · 6 <i>H</i> ₂ <i>O</i>	9,013 »	8,773 »	2,034	96 48	49 52

As may be seen by referring to the goniometric data, there are appreciable differences between these and the calculated data, given here, as far as the *Co* and *Ni* salts are concerned.

We are of opinion that as these divergences for the cobalt and the nickel salts must be due to the poor crystallisation, the calculated data are more trustworthy than the results of the goniometric measurements.

Suggestions for the main Outline of the Structure.

It seems to be reasonable and in accordance with the results, that have been collected so far concerning crystal-structure, to divide our molecules into two separate crystallographic entities, namely the radical *SO*₃ and the group *Mg* · 6 *H*₂*O* or *Co* · 6 *H*₂*O* or *Ni* · 6 *H*₂*O* resp. In the cases of these waterbearing groups it has to be assumed, according to the Wernerian theory and some recent results of crystal-structure analysis, that all six water molecules are symmetrically arranged about the metal-ion, so that they are all equivalent. Putting these groups in the corners of the unit-rhombohedron, we have to place only one *SO*₃-radical within that cell. All *SO*₃-radicals are therefore parallel to each other throughout the whole structure. Here at once the question arises how to explain a so clearly marked polarity of the trigonal axis in a crystal that is built up out of highly symmetrical, parallel groups *Mg* · 6 *H*₂*O* or *Co* · 6 *H*₂*O* or *Ni* · 6 *H*₂*O* resp. and radicals *SO*₃ that are likewise parallel. It is obvious to suspect the cause in the *SO*₃-groups. Now, after Zachariassen¹⁾ these groups are pyramidally shaped and they may therefore be looked upon as the causes of the hemimorphism if we are allowed to suppose that *S* has its position upon the trigonal axis and *O*₃ in a plane at right angles to this axis. Besides the self-evidence of this orientation, we can

1) Zachariassen, W. H., J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 2123.

derive an interesting argument from the refractive indices of the crystals. With a similar calculation as those which have been made by Sir W. Bragg in the case of calcite and by Zachariasen¹⁾ in the case of potassium chlorate, we find for $MgSO_3 \cdot 6H_2O$: $R_w = 36.9$ and $R_c = 34.0$ so that the value of $\Delta R = 2.9$ is in striking correspondence with the values 2.94 resp. 2.98 of this function in the cases of calcite and potassium chlorate resp.

We therefore think that the hemimorphism of the crystals of $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ (or $CoSO_3 \cdot 6H_2O$ or $NiSO_3 \cdot 6H_2O$) and the fact that there is only one molecule in the unit-rhombohedron, can be combined to a striking argument in favour of Zachariasen's theory of the pyramidal shape of the SO_3 -radical.

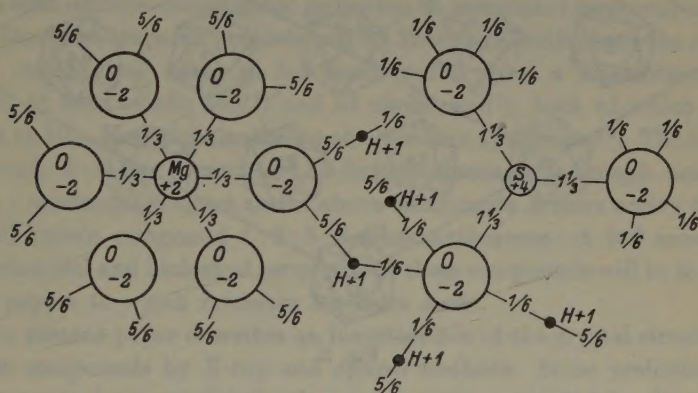


Fig. 4.

In coming to some suggestions about the structure, we can first construct the Pauling diagram of electrostatic bonds; this is shown in fig. 4.

Fig. 5 gives a sketch of an arrangement of octahedrons which are situated on the levels c , $\frac{2}{3}c$ and $\frac{1}{3}c$ resp. If the Mg -ions or Co -ions or Ni -ions resp. are in the centres of those octahedrons and the water molecules with radius 1.4 \AA at the corners, there is just sufficient space for them. The SO_3 -radicals have to be placed between each pair of octahedrons that are situated vertically one above the other. If we give these radicals the dimensions which Zachariasen and Buckley found in the structure of sodium sulphite²⁾ there is room for them also. Characteristic for the structure is a small rotation with regard to the hexagonal axes, of the octahedrons which appears to be necessary in order to provide room for the water molecules. Having no opportunity for making measurements

1) Zachariasen, W. H., Z. Kristallogr. **71** (1929) 501.

2) Zachariasen, W. H., and Buckley, H. E., Physic. Rev. **37** (1934) 1295.

of intensities of reflections we have contended ourselves with observing that there is a fair coincidence between the observed intensities and those which have to be expected with the proposed structure. It is interesting to ascertain what the meaning of the twin-law, described above, is re-

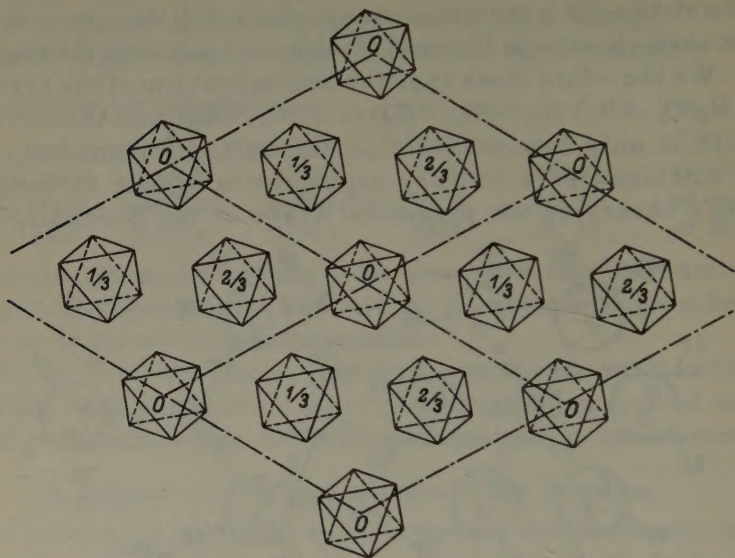


Fig. 5.

garding the proposed structure. The only change brought about by the twinning, that is by reflection about a centre of symmetry, would be the turning upside down of the SO_3 -radicals. The remainder of the molecule, that is $Mg \cdot 6H_2O$, does not change its position. As only so slight a disturbance is needed to bring about the change over to the other individual of a twin, it is not surprising to find that twins are so frequent with these salts.

Groningen, Crystallographic Institute of the University.

Received 6. February 1936.

The Crystal Structure of condensed Ring Compounds, III:

Three carcinogenic hydrocarbons: 1:2-Benzpyrene, Methylcholanthrene and 5:6-cyclopenteno-1:2-benzanthracene.

By John Iball, London.

Introduction.

The three compounds discussed in this paper are all very active cancer producing substances. 1:2-Benzpyrene is the only pure hydrocarbon with definite carcinogenic properties to be isolated from coal-tar¹). It has also been prepared synthetically¹). Methylcholanthrene is the most potent carcinogenic agent so far discovered²). It is a transformation product of deoxycholic acid³) and of cholic acid⁴), both of which are present in bile. Methylcholanthrene also has been synthesised⁵). The third compound, 5:6-cyclopenteno-1:2-benzanthracene⁶)²), though not so potent a carcinogenic agent as the above compounds is more active than the well known compound 1:2:5:6-dibenzanthracene. A full account of the chemical and biological properties of these compounds will be found in the papers to which reference has been made.

The present paper describes an investigation of the crystal structure of these compounds by X-ray and optical methods. Some preliminary measurements for methylcholanthrene have been recorded by Bernal and Crowfoot⁷), but the structure is here given in more detail.

1:2-Benzpyrene.

Two kinds of crystals of this substance can be obtained from solution. One kind is in the form of very thin irregularly shaped plates, greenish yellow in colour. The other kind is in the form of long needles some of which have very well developed faces parallel to the needle axis. The smaller needles are yellow but the thicker ones are more brownish in colour. An examination was made of crystals of a specimen which had

1) Cook, Hewett and Hieger, J. chem. Soc. London **1933**, 395.

2) Barry, Cook, Haslewood, Hewett, Hieger and Kennaway, Proc. Roy. Soc. London (B) **117** (1935) 348.

3) Cook and Haslewood, J. chem. Soc. London **1934**, 428.

4) Fieser and Newman, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 961.

5) Fieser and Seligman, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 228.

6) Cook, Proc. Roy. Soc. London (B) **111** (1932) 485; J. chem. Soc. London **1931**, 2529. 7) J. chem. Soc. London **1935**, 93.

been produced synthetically and also of a specimen isolated from coal-tar. No difference could be detected. A similar kind of dimorphism to the above has recently been shown to exist in the case of another carcinogenic hydrocarbon 1:2:5:6-dibenzanthracene¹). However with the latter compound excellent crystals can be obtained of the orthorhombic form whereas it is practically impossible to obtain good crystals of the monoclinic form. This is the reverse of what obtains in the case of 1:2-benzpyrene.

Some preliminary photographs of the plate-like form of 1:2-benzpyrene had been taken previously by Dr. J. M. Robertson of the Davy-Faraday Laboratory, the crystals being of a specimen which had been isolated from coal-tar and supplied by Professor J. W. Cook. When these photographs were compared with photographs of the needle-shaped crystals taken by the writer, it was at once seen that there was a marked difference. Dr. Robertson very kindly allowed the writer to examine his crystals and it was found that the two kinds represent different modifications. The plates were orthorhombic and the needles were monoclinic. That they were really the same compound is confirmed by the fact that one kind of crystal can be obtained from solutions of the other kind.

Slow crystallization from solvents like amyl acetate tends to give the needle form, while quicker crystallization from rather concentrated solutions gives the plate-like form but on occasion both kinds can be obtained simultaneously in the same batch.

(a) Monoclinic modification (needles).

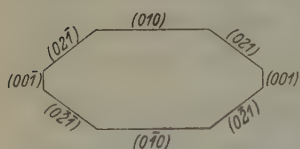


Fig. 1. Section of the crystals perpendicular to the needle axis.

The crystals show very well developed faces in the zone of the needle axis but no end faces were observed. The length of the needle corresponds with the a axis of the unit cell. The crystals tend to be slightly tabular on the (010) face, the other faces being {021} and occasionally {001}. The shape of a section of the crystal is shown in fig. 1.

The following dimensions have been determined for the unit cell;

$$\begin{aligned} a &= 4.52 \text{ \AA}, \\ b &= 20.32 \text{ \AA}, & \beta &= 97.4^\circ. \\ c &= 13.47 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

The measured density is 1.351 (20° C.), giving 4 molecules of $C_{20}H_{12}$ per unit cell. (Calculated density = 1.355.)

¹ Krishnan and Banerjee, *Z. Kristallogr.* **91** (1935) 170; Iball, *Nature* **137** (1936) 361.

The halvings observed on moving film and oscillation photographs about the three axes are;

($h0l$) halved when l is odd,

($0k0$) halved when k is odd.

The space group is therefore $C_{2h}^5 - P2_1/c$.

The crystals tend to cleave parallel to the (010) face and extremely thin sections parallel to this face show very bright interference colours. β is along b and γ approximately 32° from the perpendicular to (001).

The relative intensities of reflections from the various planes observed on the moving film photographs about the three axes are given in Table I.

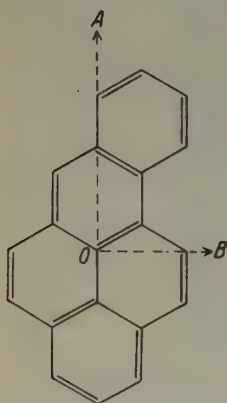
Table I. Relative intensities of reflection.

(hkl)	Intensity	(hkl)	Intensity	(hkl)	Intensity
002	v. s.	150	a.	041	m. +
004	m.	160	a.	042	m.
006	a.	170	a.	043	a.
008	v. w.	180	w.	044	v. v. w.
		190	w.	045	a.
100	a.	210	v. v. w.	046	v. w.
200	a.	220	a.	051	w. —
		230	a.	061	a.
020	m.	240	v. w.	062	w.
040	v. w.	250	w.	074	w.
060	m.	260	v. w.	081	a.
		310	v. v. w.	082	a.
106	m.	320	v. v. w.	083	w. +
104	m.			084	w.
102	m.	016	v. v. w.	085	v. w.
10 $\bar{2}$	a.	021	v. s.	091	a.
10 $\bar{4}$	v. w.	022	w.	092	a.
10 $\bar{6}$	v. w.	023	m. s.	093	w.
10 $\bar{8}$	a.	024	v. v. w.	094	a.
10 $\bar{10}$	a.	025	w.	095	v. w.
10 $\bar{12}$	w.	026	a.	0111	a.
20 $\bar{2}$	w.	027	v. w.	0112	v. w.
20 $\bar{4}$	a.	031	a.	0113	a.
20 $\bar{6}$	m. w.	032	a.	0114	v. w.
		033	v. v. w.	0121	a.
110	a.	034	a.	0122	v. w.
120	m.	035	v. v. w.	0123	v. v. w.
130	s.	036	w.	0124	v. v. w.
140	s.	037	v. w.	0133	v. v. w.

v. s. = very strong, s. = strong, m. s. = medium strong, m. = medium, m. w. = medium weak, w. = weak, v. w. = very weak, v. v. w. = just visible, a. = absent.

There are several unusual and interesting features about the structure of this compound. With organic compounds of this type which crystallize in monoclinic needles it is usual to find the b axis parallel to the length of the needle, but in the present case the b axis is perpendicular to the length of the needle. The b axis is moreover much longer than is commonly found, the b axis in most compounds of this type being about 6 Å. Another interesting fact is the high density (1.351). This is of course partly due to the highly condensed nature of the molecule two carbon atoms of which are each shared by three benzene rings, but it is also due to the very compact manner in which the molecules are packed in the unit cell. These remarks also apply to some extent to methylcholanthrene, the structure of which is described below, but although the crystals have a similar outward appearance and their unit cell dimensions are similar, the molecular arrangement in the two cases is rather different.

The data given in Table I, together with the unit cell dimensions and optic orientation, point to certain conclusions as to the molecular arrangement but without accurate absolute intensity measurements it is rather difficult in the case of this crystal to do more than to put forward some tentative suggestions as to the structure.



The molecular model of this compound is shown in fig. 2. It is based on co-planar benzene rings with a carbon to carbon distance of 1.41 Å. Its length is 9.17 Å and its width 4.88 Å.

The four molecules in the unit cell will occupy the general positions,

$$\begin{array}{ll} x, y, z; & x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; & \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z. \end{array}$$

Fig. 2. 1:2-Benzpyrene. The origin being taken at the centre of symmetry. Then taking the point 0 (Fig. 2) as a representative point it is suggested that the molecules are in the positions,

$$0, 0, \frac{1}{4}; \quad 0, 0, -\frac{1}{4}; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}.$$

These positions for the point 0 of the molecule can only be approximate, for with the molecular orientation put forward below they would mean a large gap between molecules at $y = 0$ and $y = \frac{1}{2}$, and one would expect the reflection from the (020) plane to be at least as strong as that from the (002) plane. This is not so and it is probable that the point 0 is displaced a little from the above positions along the b axis and possibly along the a axis also.

The direction of γ suggests that in the projection on the (010) plane the length of the molecule is inclined at about 32° from the perpendicular to the (001) plane. If the length (OA , fig. 2) however is in the (010) plane the end atoms of molecules along the c axis will be too near together. To allow intermolecular distances of $3.5 \text{ \AA} - 4.0 \text{ \AA}$ between these end atoms it is probable that the length is tilted nearly 40° out of the (010)

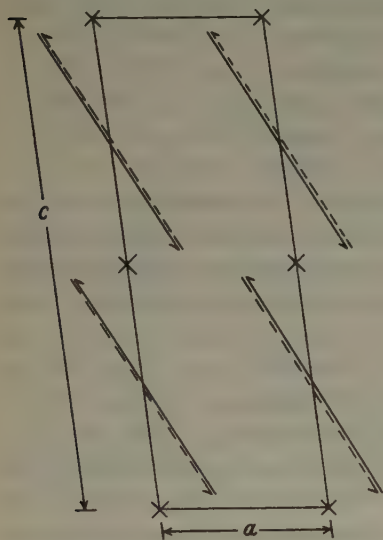


Fig. 3.

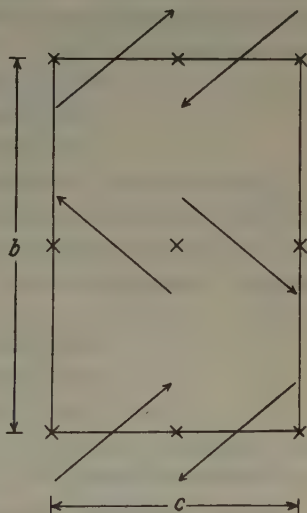


Fig. 4.

Fig. 3. The projection of the unit cell of 1:2-benzpyrene on the (010) plane. The arrows represent the direction of the length of the molecules, those in broken line are at half a translation along the b axis and are superimposed on the molecules in the plane of the paper. (\times = centres of symmetry.)

Fig. 4. The projection of the unit cell of 1:2-benzpyrene on the (100) plane. (\times = centres of symmetry.)

plane. This inclination also brings the length of the molecule almost parallel to the (021) plane, a position which is confirmed by the very strong reflection from this plane and by the reflection of medium strength from the (042) plane. The plane of the molecule is probably inclined at a small angle to the (100) plane. The proposed arrangement is shown in figures 3 and 4.

(b) Orthorhombic modification (plates).

The crystals of this modification are very thin and of irregular shape, the plates being parallel to the (001) plane. No other faces were observed.

The unit cell dimensions are as follows,

$$a = 7.59 \text{ \AA}, \quad b = 7.69 \text{ \AA}, \quad c = 22.38 \text{ \AA}.$$

The measured density is 1.282 (18° C.), giving 4 molecules of $C_{20}H_{12}$ per unit cell. (Calculated density = 1.274.)

The halvings observed were rather difficult to interpret as very few planes gave reflections that could be registered on the photographs. The falling off in intensity as the spacing of the planes decreases is extremely rapid, except in the case of the (00*l*) planes. The apparent halvings were as follows,

(0*k**l*) halved when *k* is odd,

(*h*0*l*) halved when *h* is odd,

(00*l*) halved when *l* is odd.

It will be noted that these halvings are not characteristic of any orthorhombic space group. The (00*l*) halving can be taken as quite definite as all the even planes up to and including the (0010) can be observed. It seems probable that the real halvings due to space group symmetry elements are,

(0*k*0) halved when *k* is odd,

(*h*00) halved when *h* is odd,

(00*l*) halved when *l* is odd.

This gives the space group as $Q^4 - P 2_1 2_1 2_1$. An explanation of the other 'accidental' halvings is given below.

Optical examination shows that the crystals are positive with an apparent optic axial angle of approximately 34°. The optic axial plane is (010), β is along *b* and γ along *c*.

Table II gives the observed relative intensities of the various planes.

Table II. Relative intensities of reflection.

(<i>hkl</i>)	Intensity	(<i>hkl</i>)	Intensity	(<i>hkl</i>)	Intensity
002	v. s.	023	v. w.	220	a.
004	m.	024	a.	230	a.
006	m. w.	028	a.	240	v. w.
008	w.	029	v. v. w.	310	m.
0010	w.	0210	v. w.	320	v. w.
				410	m.
020	s. —	201	s. +	420	v. w.
040	v. w.	202	a.		
		203	w.	111	v. s. +
200	s.			112	m. s.
400	a.	120	m. s.	113	w.
		130	m.	211	s.
021	s.	140	w.	121	s.
022	v. w.	210	s.		

It will be observed that the cell is almost tetragonal and moreover the rotation photographs taken about the a and b axes respectively look identical. Apart from anything else the fact that the crystals show a very bright biaxial interference figure rules out the possibility of their being tetragonal. However to confirm the difference of 0.1 \AA between the lengths of the a and b axes the photographs were repeated several times taking different crystals. The photographs consistently gave values of $7.59 \pm 0.03 \text{ \AA}$ for the axial length in the plane of the crystal face and parallel to the optic axial plane, and $7.69 \pm 0.03 \text{ \AA}$ for the axial length in the plane of the crystal face and perpendicular to the optic axial plane.

The remarkable similarity between the rotation photographs about these two axes points to there being an almost identical molecular arrangement in the projections along the a and b axes respectively. Considerations of space, the direction of γ and the cleavage parallel to the (001) all suggest that the length of the molecules (OA , fig. 2) is perpendicular to the (001) plane. Then, as the axes a and b are almost the same length, if the planes of the molecules are inclined to a or b at 45° the cell will look almost identical whether viewed along a or along b . This arrangement is shown in fig. 5.

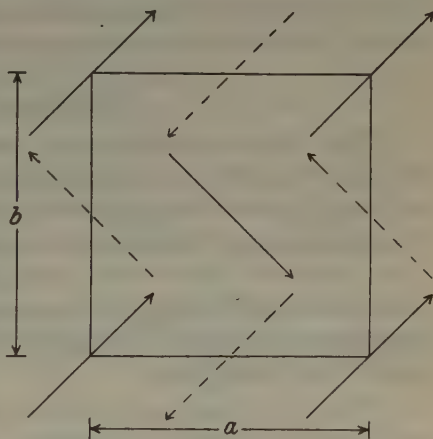


Fig. 5. Showing the projection of the unit cell of 1:2-benzpyrene on the (001) plane. The arrows represent the width of the molecules, those in broken line being at half a translation along the c axis.

Under these special conditions the above arrangement will, as a first approximation, give a similar effect to that of glide planes parallel to (010) and (100). Thus those ($0kl$) and ($h0l$) planes which have large spacings will appear to be halved when k is odd and when h is odd respectively. For smaller spacing planes the falling off in intensity of reflection is so rapid that even with extremely long exposures reflections from them cannot be observed.

The intensity of reflection remains very nearly the same for a number of planes when the h and k indices are interchanged. For example the intensity of the (130) plane is almost the same as that

of the (310) and the intensity of the (121) plane is the same as that of the (211) plane, etc.

As regards the intermolecular distances the best positions and orientations for the molecules, so that distances of 3.5 Å—4.0 Å can be allowed between nearest atoms of neighbouring molecules, are as shown in fig. 5.

The above conclusions can be summed up as follows. The most probable space group is $Q^4 - P 2_1 2_1 2_1$, with the representative point (O, fig. 2) of the four molecules in the cell at the positions,

$$0, 0, 0; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

The length of the molecules is along c and the planes of the molecules inclined to the a or b axis at approximately 45° .

Methylcholanthrene.

This substance crystallizes in needles very similar in appearance to the monoclinic form of 1:2-benzpyrene. The smaller crystals are yellow but the thicker ones are quite amber coloured. By very slow evaporation of solutions in amyl acetate large crystals can be obtained of thickness 2 to 3 mms. and up to 2 cms. long. The faces developed are different from crystals of 1:2-benzpyrene and are seldom so perfect. Some of the larger faces appear not to be single faces at all but to be several faces not quite in the same plane.

The crystals are monoclinic and the axis parallel to the length of the needle is again the a axis which is very short. They tend to be much more tabular than 1:2-benzpyrene but on (012) instead of on (010).

The dimensions of the unit cell are as follows,

$$\begin{aligned} a &= 4.86 \text{ Å}, \\ b &= 11.31 \text{ Å}, & \beta &= 116.5^\circ. \\ c &= 27.7 \text{ Å}. \end{aligned}$$

The measured density is 1.277 ($20^\circ\text{C}.$), giving 4 molecules of $C_{21}H_{16}$ per unit cell. (Calculated density = 1.294.)

The observed halvings are,

$$\begin{aligned} (h0l) &\text{ halved when } l \text{ is odd,} \\ (0k0) &\text{ halved when } k \text{ is odd.} \end{aligned}$$

The space group is therefore $C_{2h}^5 - P 2_1/c$.

The four molecules in the cell will occupy the general positions,

$$x, y, z; \quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \quad x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z.$$

It will be seen that the unit cell dimensions closely resemble those of the monoclinic 1:2-benzpyrene except that in the present case the b axis is halved and the c axis is doubled.

The optical properties have been determined by Bernal and Crowfoot¹⁾. The optic axial plane is (010), β is along b and γ 27° from the perpendicular to (001).

The molecular model is shown in fig. 6.

The aromatic rings of the molecule are assumed to be co-planar and the methyl group is also assumed to be in the same plane. The five membered ring is drawn planar though most probably the two fully hydrogenated carbon atoms are slightly out of the plane of the rest of the molecule. The dimensions of this model are, length 10.68 Å, width 4.88 Å.

Table III gives the estimated relative intensity of reflections observed on moving film photographs about the three crystallographic axes.

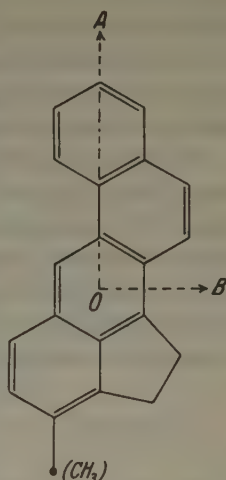


Fig. 6.
Methylcholanthrene.

Table III. Relative intensities of reflection.

(hkl)	Intensity	(hkl)	Intensity	(hkl)	Intensity
002	a.	012	s.	044	a.
004	s.	013	a.	045	w.
006	a.	014	m.	056	w.
008	v. v. w.	015	w.		
0010	a.	016	a.	110	s.
0012	s.	017	a.	120	v. s.
		018	a.	130	m. s.
100	s.	019	a.	140	a.
200	a.	0110	a.	150	w.
		0111	a.	210	a.
020	w.	0112	a.	220	m.
040	a.	0113	a.	230	w.
		0114	v. w.	240	m. s.
102	s.	021	s.	250	m. w.
104	m.	022	m. s.	310	a.
106	a.	023	a.	320	a.
108	a.	031	w.	330	a.
1010	a.	032	a.	340	v. w.
1012	a.	033	a.	350	a.
1014	m.	034	w.	360	w.
		042	v. w.		
011	m.	043	v. w.		

1) Loc. cit.

One very striking feature of the above intensities is the complete absence of any reflection from the (002), (006) and (0010) planes, while the (004) and (0012) planes give strong reflections. This quartering of the (00*l*) planes at once suggests that in addition to there being molecules at half a translation along *c* as demanded by the space group halvings, there must also be molecules at one quarter of a translation along *c*.

The length of the molecules must from the optical data be approximately in the direction of *c* and as there is space for only two molecules along *c* if there are two other molecules effectively quartering the (00*l*) planes they must be half a translation along *b* as well as one quarter along *c*. The most reasonable arrangement seems therefore to be as follows. Taking the point 0 (Fig. 6) as the representative point of the molecules the positions of the four molecules in the cell will be,

$$0, -\frac{1}{4}, \frac{1}{8}; \quad 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}; \quad 0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}; \quad 0, \frac{3}{4}, \frac{5}{8}.$$

This arrangement is shown in figures 7 and 8.

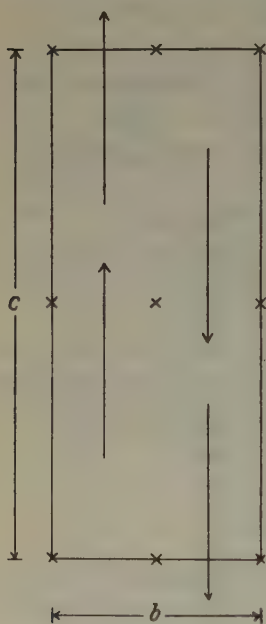


Fig. 7.

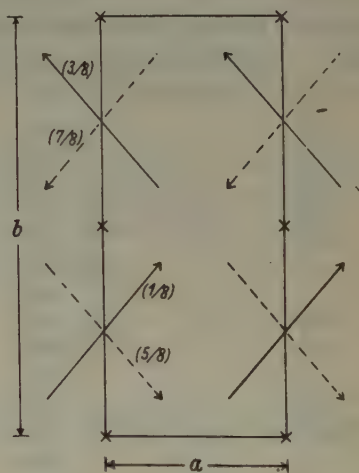


Fig. 8.

Fig. 7. Showing the projection of the unit cell of methylcholanthrene on the plane (100). The length of the arrows represents the length of the molecules. (× = centres of symmetry.)

Fig. 8. Showing the projection of the unit cell of methylcholanthrene on the plane (001). The arrows represent the width of the molecules, and the figures near each arrow give the distance along *c*. (× = centres of symmetry in the plane of the paper and at half a translation along *c*.)

One should point out that it makes considerable difference which end of the molecule is nearest to the centre of symmetry. This is due to the very asymmetrical shape of the molecule and one finds on calculating the intermolecular distances that unless the methyl group end of the molecules is the end farthest away from the centre of symmetry it is very difficult to obtain sufficient space between molecules at half a translation along the b axis. Even with the above arrangement it is found that the plane of the molecule must make an angle of approximately 40° to the b axis to allow intermolecular distances of 3.5 \AA to 4.0 \AA . Such an inclination is confirmed by the fact that the reflection from the (120) plane is the strongest observed, the reflection from the (240) plane is quite strong and there is also a reflection observed from the (360) plane. This last plane has a very small spacing and its structure factor corresponding to the observed intensity must be very high. This all points to the fact that the plane of the molecule must be parallel to the (120) plane or very nearly so and its spacing must correspond to the distance between parallel planes of molecules. It will be seen from fig. 8 that these conditions are satisfied by an inclination of the plane of the molecule of 40° to the b axis.

5:6-cycloPenteno-1:2-benzanthracene.

This compound crystallizes in very thin yellowish plates rather similar in appearance to the orthorhombic form of 1:2-benzpyrene. These crystals however are monoclinic, the large flat face being taken as the (001).

The unit cell has the following dimensions,

$$\begin{aligned} a &= 12.02 \text{ \AA}, \\ b &= 8.61 \text{ \AA}, & \beta &= 103.0^\circ. \\ c &= 13.78 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

The measured density is 1.255 (18° C.). The cell therefore contains 4 molecules of $C_{21}H_{16}$. (Calculated density = 1.270.)

The observed halvings are,

$$\begin{aligned} (h0l) &\text{ halved when } h \text{ is odd,} \\ (0k0) &\text{ halved when } k \text{ is odd.} \end{aligned}$$

Thus the space group is $C_{2h}^5 - P 2_1/a$.

Taking the origin at the centre of symmetry the four molecules must be in the general positions,

$$x, y, z; \quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}.$$

Optical examination shows that the crystals are positive with α along b and γ nearly along c , the optic axial plane being inclined to the

perpendicular to the (001) plane at about 15° . The apparent optic axial angle is rather small, being approximately 49° .

Table IV gives the estimated intensity of reflection observed from the various planes.

Table IV. Relative intensities of reflection.

(<i>hkl</i>)	Intensity	(<i>hkl</i>)	Intensity	(<i>hkl</i>)	Intensity
001	v. s.	20 $\bar{5}$	v. w.	230	m. w.
002	s.	20 $\bar{6}$	a.	330	a.
003	m. w.	20 $\bar{7}$	v. w.	430	v. w.
004	a.	20 $\bar{8}$	v. v. w.	530	m. w.
005	a.	40 $\bar{1}$	v. v. w.	140	a.
006	v. v. w.	40 $\bar{2}$	a.	240	a.
007	v. v. w.	40 $\bar{3}$	m. w.	340	v. w.
008	v. w.	40 $\bar{4}$	w.	440	m. w.
		40 $\bar{5}$	v. w.	540	m. w.
200	v. s.	40 $\bar{1}\bar{1}$	m. w.		
400	m. w.	602	m. w.	011	m. w.
		601	m.	012	s.
020	m. w.	60 $\bar{5}$	w.	013	w.
040	a.	60 $\bar{1}\bar{1}$	m.	014	a.
		80 $\bar{5}$	m. w.	015	v. w.
206	m. s.			016	m.
205	v. v. w.	110	s.	017	w.
204	a.	210	s.	021	a.
203	v. v. w.	310	s.	022	m. w.
202	m. s.	120	s.	023	a.
201	a.	220	v. s.	024	a.
20 $\bar{1}$	a.	320	s.	025	a.
20 $\bar{2}$	m.	420	m. w.	026	w.
20 $\bar{3}$	w.	130	a.	044	w.
20 $\bar{4}$	a.				

The molecular model must obviously be based on that of 1:2:5:6-dibenzanthracene, substituting a five-membered cyclopenteno ring for the aromatic benzene ring in the 5:6-position. A diagram of the model is shown in fig. 9. The five-membered ring is given the same shape and dimensions as in 1:2-cyclopentenophenanthrene¹). Thus we have a planar molecule with length 10.8 Å and width 4.88 Å.

The length *OA* of the molecule must in the first instance be placed in the direction of γ , i. e. in the (010) plane and nearly along *c*. If the molecules are planar and arranged in parallel planes as is the case in many compounds of this type the crystals should show negative birefringence. Crystals of this substance however show positive birefringence

1) Iball, Z. Kristallogr. 92 (1935) 293.

and therefore if the molecules are planar which is almost certainly so, they must be arranged so that their planes are approximately at right angles to each other. Actually it is found that this is the only way in which one can arrange the molecules in the above unit cell and space group so that the intermolecular distances are similar to those observed in other crystals.

The cleavage parallel to the (001) plane and the strength of the reflection from this plane both suggest that there is a clear gap between the ends of molecules in adjacent (001) planes. Therefore the z coordinate of the point O (fig. 9) must be zero or very nearly zero. Considerations of space further suggest that the standard molecule and

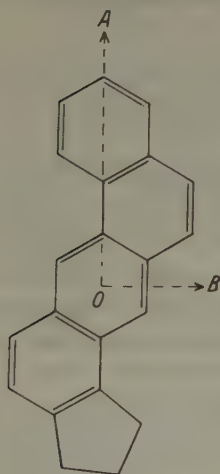


Fig. 9.

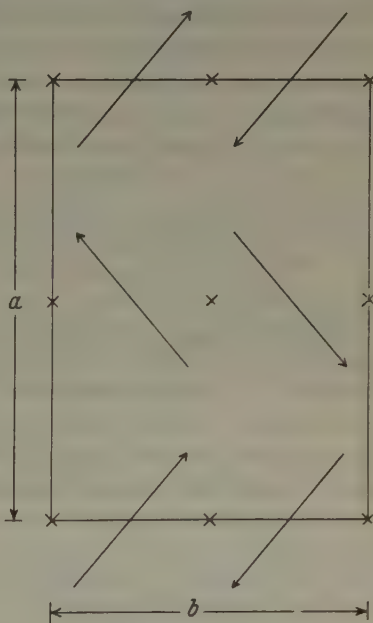


Fig. 10.

Fig. 9. 5:6-cyclopenteno-1:2-benzanthracene.

Fig. 10. Showing the projection of the unit cell of 5:6-cyclopenteno-1:2-benzanthracene on the (001) plane. The arrows represent the planes of the molecules. (\times = centres of symmetry.)

the one inverted about the centre of symmetry are in the approximate positions, $y = \frac{1}{4}$, $x = 0$ and $y = -\frac{1}{4}$, $x = 0$, respectively. The other two molecules in the cell will then have the coordinates, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, 0; $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, 0. This arrangement is shown in fig. 10.

If the molecules are placed in the above positions it is found that in order to allow intermolecular distances of 3.5 Å—4.0 Å between the

closest atoms in molecules at $0, \frac{1}{4}, 0$, and $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0$, and at $0, \frac{1}{4}, 0$, and $0, \frac{3}{4}, 0$, it is necessary to turn the molecular planes so that they make angles of 40° to 45° to the a axis. As stated above this is suggested by the positive birefringence of the crystals. This inclination is further confirmed for it brings the plane of the molecules near to the (220) plane the reflection from which is very strong and in addition the reflection from the (440) plane is of medium intensity.

In the (010) plane the direction of γ gives the direction of the length of the molecule but in order to allow sufficient clearance between end atoms of molecules at each end of the c axis it is probable that the length is inclined a few degrees out of the (010) plane.

The following suggestions are therefore put forward as to the molecular arrangement in the unit cell. The four molecules are situated so that the point O (fig. 9) in each has the approximate coordinates,

$$0, \frac{1}{4}, 0; \quad 0, -\frac{1}{4}, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 0.$$

The length of the molecule is inclined at about 2° to the c axis and about 5° out of the (010) plane. The plane of the molecules makes an angle of 40° — 45° with the a axis.

It is interesting to compare this structure with that of 1:2:5:6-dibenzanthracene. The latter compound bears the same relation to 5:6-cyclopenteno-1:2-benzanthracene as chrysene does to 1:2-cyclopentenophenanthrene. It has been shown in an earlier paper¹⁾ in this series that the structures of the latter pair of compounds show considerable similarities and in fact the projection of the cells along the respective b axes look practically identical.

Table V. Comparison of the crystal data of 5:6-cyclopenteno-1:2-benzanthracene with that of 1:2:5:6-dibenzanthracene.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	Optical data.
5:6-cyclopenteno-1:2-benzanthracene.	12.02	8.61	13.78	103.0°	Sign (+), optic axial plane 15° from normal to (001), $\alpha = b$, $\gamma = 2^\circ$ from c .
1:2:5:6-dibenzanthracene (monoclinic form) ²⁾	13.18	7.84	14.17	103.5°	Sign (-), optic axial plane normal to (001), $\alpha = b$, γ normal to (001) ²⁾ .
	2				

It will be seen that the comparison between 5:6-cyclopenteno-1:2-benzanthracene and 1:2:5:6-dibenzanthracene (monoclinic form)³⁾ is

1) Iball, Z. Kristallogr. **92** (1935) 293. 2) Bernal, Nature **132** (1933) 750.

3) Iball and Robertson, Nature **132** (1933) 750.

not so close, but certain similarities can be observed. The crystal data of each compound are set out in Table V.

The space group of the monoclinic form of 1:2:5:6-dibenzanthracene can be either C_{2h}^2 or C_2^2 but assuming the former in which the molecule can have a centre of symmetry the molecular arrangement will be very similar to that put forward above for 5:6-cyclopenteno-1:2-benzanthracene in the space group C_{2h}^5 . From measurements of magnetic anisotropy Krishnan and Banerjee¹) give the inclination of the plane of the molecule to the (010) plane in 1:2:5:6-dibenzanthracene as 25°. Thus the differences between the values of a and of b of the two compounds can be explained as being due to the increase of this angle in 5:6-cyclopenteno-1:2-benzanthracene to nearly 45°, which also explains the change from a negative to a positive crystal. It would therefore appear that, although the two compounds are in different space groups and the unit cell of 5:6-cyclopenteno-1:2-benzanthracene is double that of 1:2:5:6-dibenzanthracene, the main difference in the manner in which the molecules are packed in the unit cells is merely one of different inclinations of the molecular planes to the crystallographic axes.

Specimens of the above substances were very kindly supplied by Professor J. W. Cook to whom I am indebted for his continued interest in this work, and I also wish to thank Dr. J. M. Robertson for some helpful discussion.

Summary.

The crystal structure of three carcinogenic hydrocarbons, 1:2-benzpyrene, methylcholanthrene and 5:6-cyclopenteno-1:2-benzanthracene, have been determined by means of X-rays. It is shown that 1:2-benzpyrene exists in two distinct crystalline modifications, monoclinic and orthorhombic. The unit cell dimensions, crystal density and space group are given in each case together with certain optical data. From a consideration of these and of the observed intensity of reflection from various planes some conclusions are drawn as to the molecular arrangement in the respective unit cells. A comparison is made of the structure of 5:6-cyclopenteno-1:2-benzanthracene with that of the monoclinic form of 1:2:5:6-dibenzanthracene.

1) Z. Kristallogr. 91 (1935) 173.

Research Institute, The Cancer Hospital (Free), London, SW 3.

Received 5. February 1936.

Calculation of the Laue Patterns from Plastically Bent Crystals of NaCl .

By A. Komar in Leningrad.

A qualitative analysis of Laue patterns of bent crystals of rock salt was given by Gross and Leonhardt^{1,2}). In their calculation they used Mügge's³) concept which amounts to assuming that in plastic bending layers bounded by the slip planes are bent around a direction perpendicular to the direction of slip. In the case of rock salt the slip planes are the $\{110\}$ planes and the directions of slipping are the directions $[1\bar{1}0]$. In circular bending of a rock salt rod bound by the cleavage planes around the direction $[400]$, one of the slip planes usually dominates, as for example $(0\bar{1}1)$. The bending of the layers bounded by the planes $(0\bar{1}1)$, proceeds also around the direction $[400]$. The Laue patterns of bent crystals obtained by Gross and Leonhardt are qualitatively in complete agreement with calculations based on the scheme outlined above. It must be noted that the calculations of Gross and Leonhardt are only a first approximation. Thus Leonhardt in his calculations assumed that the totality of the turned positions of the crystal is exactly located in a point. Such an assumption is mathematically convenient but does not correspond to the real structure of a plastically deformed crystal. In a real plastically deformed crystal there is a relative rotation of two such arbitrarily chosen parts lying at a definite distance from one another. This circumstance is very important as it causes a considerable deviation of the form of the pattern from that previously provided for by the curves given in the work of Leonhardt²). This deviation is explained by the geometrical details of "reflection" of parallel or slightly diverging beams of X-rays from the crystal planes. Laue and Tank⁴), Bragg⁵), and Leonhardt⁶) showed that even the shape of the spots of the Laue patterns of undeformed crystals depends strongly on the geometry of reflection. The Laue pattern spots are obtained variously for the cases of parallel, converging, diverging etc. beams. For deformed crystals the role of this geometry increases considerably so that already for infinitely thin beams there are possible, as this was shown by the author⁷), effects leading to an incorrect hypothesis as to the character of the structure of deformed crystals⁸). The presence in real plastically deformed crystals of relative rotations of parts lying at definite distances from one another makes it possible to calculate theoretically these rotations for given conditions of plastic deformation.

In our work we made an attempt to calculate the relative rotations of various parts of bent crystals and gave a means for constructing Laue

-
- 1) Gross, R., Z. Metallkde 16 (1924) 48, 344.
 - 2) Leonhardt, I., Z. Kristallogr. 61 (1925) 106.
 - 3) Mügge, O., Neues Jb. Mineral, Geol., Paläont. 1 (1889) 71.
 - 4) Laue, M., und Tank, F., Ann. Physik 41 (1913) 1003.
 - 5) Bragg, W. L., Proc. Cambridge philos. Soc. (I) 17 (1912) 43; Z. anorg. allg. Chemie 90 (1915) 153.
 - 6) Leonhardt, I., Z. Kristallogr. 68 (1926) 479.
 - 7) Komar, A., Z. Kristallogr. 90 (1932) 426.
 - 8) Seljakow, N., Z. Kristallogr. 88 (1932) 426.

patterns for these crystals. It is known that for a plastically deformed crystal the slip planes and consequently the sliding parts of the crystal change their orientation relative to the forces acting¹⁾. Thus, for the stretching of a long rod by forces directed along the axes, the slip planes rotate so that the direction of slipping tends to remain parallel to the force acting, i. e. to the rod axis. On compression of this same rod by forces directed along the axis the slip planes tend to remain perpendicular to the axis of the rod. If l_0 is the length of the rod before deformation and l the length after deformation, μ_0 the angle between the direction of the forces, i. e. the rod axis and the direction of slip before deformation, then μ , the corresponding angle after deformation is determined by the well known equation

$$\sin \mu = l_0/l \sin \mu_0. \quad (1)$$

If one assumes that plastic lengthening and compression are increased in both directions from the rod axis then the slip plane is curved as shown on fig. 1. Knowing the law for the distribution of plastic deformation for various filaments of the rod it is easy to determine the rotation of the slip plane.

A much more simple case for calculating rotation is that of circular bending of a right-angle beam by two moments (fig. 1). In this case plastic lengthening and compression vary according to a linear law. The length of any such fiber at a distance d from the neutral layer will be

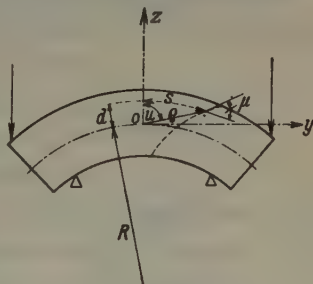


Fig. 1.

$$l = (R \pm d) \alpha = (R \pm d) l_0/R = l_0 (1 \pm d/R), \quad (2)$$

where α is the angle of constriction of the neutral layer, R the radius of curvature, l_0 the length of the neutral layer. For a bent crystal of rock salt we assume that the value of μ for an arbitrary point can be determined from equation (1) by substituting into it the value of l from equation (2). This assumption is only a first approximation since the conditions of rotation of the separate parts in a stretched or compressed rod and in correspondingly deformed layers of bent crystals are not the same. In the latter case a rotation of such an arbitrary layer disturbs the neighbouring layer. Besides this, the magnitude of the slipping and consequently also the rotation in various parts of the crystal at one and the same

1) Schmid, E., und Boas, W., Kristallplastizität, Berlin (1935), S. 62.

distance from the neutral layer may differ as a result of local non-homogeneities of structure.

Substituting the value of l from equation (2) into equation (1), and assuming that $\sin \mu = \sin(\mu_0 \pm \Delta\mu)$ we obtain:

$$\sin(\mu_0 \pm \Delta\mu) = \frac{\sin \mu_0}{1 \pm d/R}.$$

Assuming that $\Delta\mu$ does not exceed $3-4^\circ$, we have

$$\sin \mu_0 \pm \cos \mu_0 \Delta\mu = \frac{\sin \mu_0}{1 \pm d/R}.$$

whence

$$\Delta\mu = \frac{\pm (d/R) \operatorname{tg} \mu_0}{1 \pm d/R}. \quad (3)$$

$\Delta\mu$ is the angle of rotation of a part situated along the radius of the bent sample at a distance d from the neutral layer relative to the portion on the neutral layer.

Let us consider the circular bending of a right angle beam of rock salt bound by the cleavage planes $\{100\}$ around $[100]$. In order to

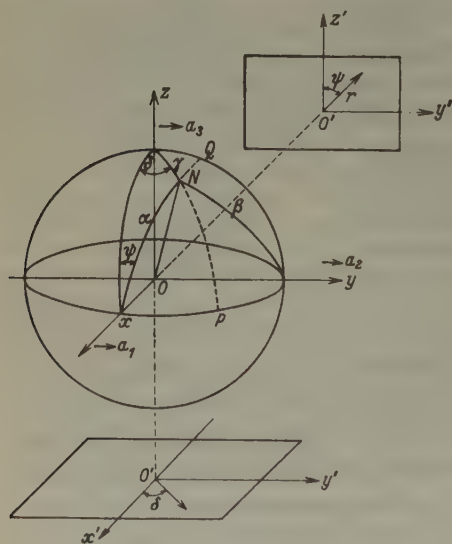


Fig. 2.

determine the position of an arbitrary point on the beam, we use a rectangular system of coordinates X, Y, Z (see fig. 1). The origin of coordinates is taken in the neutral layer. Axis Z is directed along the radius of the bent sample, axis Y perpendicular to the radius and axis X parallel to the axis of bending.

We calculate the rotation of such an arbitrary part located at a distance d from the origin of coordinates relative to the parts at the origin of coordinates. We consider the crystal axes $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ of an undeformed crystal as corre-

spondingly directed along the axes X, Y, Z . By predominating of one of the slip planes $(0\bar{1}1)$ $\mu_0 = 45^\circ$ and

$$\Delta\mu = \frac{\pm d/R}{1 \pm d/R}. \quad (4)$$

Since the crystal is curved, it is necessary to consider the relative rotation of parts as a result of bending, i. e. called ordinary rotation. This rotation is equal to

$$\Delta\varphi = S/(R \pm d) \quad (5)$$

where S is the distance along the arc of a radius $R \pm d$ from the part considered to the axis OZ . The total rotation of the part under consideration relative to the origin of coordinates is

$$\Delta\psi = \Delta\mu + \Delta\varphi = \frac{\pm d/R}{1 \pm d/R} + \frac{S}{R \pm d}. \quad (6)$$

Usually, in order to obtain X-ray patterns only a very small volume of the crystal is illuminated. The radius of curvature of the bent crystal is $R \gg a$ — the diameter of the cylindrical beam, whence with an accuracy sufficient for practical purposes, one may assume that $d = z$; $S = x$; or introducing the polar coordinates we obtain $d = z = \rho \cos u$; $s = y = \rho \sin u$. The angle “ u ” is measured from OZ in a clockwise direction. Substituting the values of d and s into formula (6) we obtain

$$\Delta\psi = \frac{\rho/R \cos u + \rho/R \sin u}{1 + \rho/R \cos u}.$$

Neglecting by the member $\rho/R \cos u \ll 1$ we finally have

$$\Delta\psi = \rho/R (\cos u + \sin u). \quad (7)$$

$\Delta\psi$ is the rotation of some arbitrary part with coordinates ρ and u relative to the initial position. Knowing this rotation we can theoretically construct a Laue pattern. We introduce the polar coordinates “ r ” = $D \operatorname{tg} 2\theta$ and “ δ ” for the determination of some arbitrary spot on a pattern. We will assume a plane film placed perpendicular to the axis of the beam of X-rays at a distance D from the crystal. On rotating the crystal the coordinates r and δ change, for $\Delta r = \Delta (D \operatorname{tg} 2\theta)$ and $\Delta \delta$.

The values Δr and $\Delta \delta$ or $\Delta \theta$ and $\Delta \delta$ depend upon the angle of rotation $\Delta\psi$. For an understanding of this dependence we consider the rotation of the crystal on a spherical projection at two orientations of an infinitely thin beam of X-rays:

1. parallel to the axis of bending,
2. perpendicular to the axis of bending and along the radius.

The position of such an arbitrary crystal plane in space is determined by the position of a spherical projection normal to it. Let X , Y , Z (see fig. 2) be the coordinate axes corresponding to the directions of the axes \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 of an undeformed crystal. Let the axis of bending be the axis $[100]$.

Case 1. An infinitely thin beam oriented along the [100] axis of bending.

The position of a projection normal to the crystal plane (point N) can be determined by the angles α , β and γ from the projection to the axes X , Y , Z or (as convenient) by only the angular distance $\alpha = 90 - \vartheta$ (where ϑ is Bragg's angle) and by the double bounding angle ψ between the planes XOZ and the plane XON . The spot on the film is determined by the coordinates r and ψ . The angle ψ on the film is measured from the axis $O'Z'$.

On turning the crystal around the axis X , the angle $\alpha = 90 - \vartheta$ remains constant but the angle ψ increases by a value $\pm \Delta\psi$. Hence we may write

$$\Delta\vartheta = 0, \Delta\psi = \text{const.} \quad (8)$$

The beam reflected from such an arbitrary crystal plane by rotating the crystal around [100] through an angle $\Delta\psi$ also turns through an angle $\Delta\psi$. The pattern is not changed when all the rays are turned through an angle $\Delta\psi$.

Case 2. An infinitely thin beam of X-rays oriented along the axis OZ [001] perpendicular to the axis of bending.

In this case the position of the normal projection can be also determined by the angular distances α , β , and γ or by only $\gamma = 90 - \vartheta$ and the angle δ of the two boundaries between the planes ZOX and ZON . The Laue spots on the film are determined by the polar coordinates r and δ .

To determine the value of $\Delta\vartheta$ we write the following equation from the spherical triangle ZXN

$$\cos \gamma = \sin \vartheta = \sin \alpha \cos \psi.$$

Differentiating this we obtain

$$\Delta\vartheta = -(\sin \alpha \sin \psi / \cos \vartheta) \Delta\psi.$$

From the spherical triangle YNQ it is evident that

$$\sin \alpha \sin \psi = \cos \beta,$$

therefore $\Delta\vartheta = -(\cos \beta / \cos \vartheta) \Delta\psi$. From the triangle YPN it follows that

$$\cos \beta / \cos \vartheta = \sin \delta \quad (9)$$

whence

$$\Delta\vartheta = -\sin \delta \Delta\psi;$$

$\sin \delta$ is easily replaced by the index since

$$\cos \beta / \cos \vartheta = \sin \delta = h_2 / \sqrt{h_1^2 + h_2^2}$$

whence

$$\Delta\vartheta = -(\overline{h_2} / \sqrt{\overline{h_1^2} + \overline{h_2^2}}) \Delta\psi.$$

To determine $\Delta\delta$ we differentiate the equation obtained from the spherical triangle ZXN

$$\cos \alpha = \cos \vartheta \cos \delta.$$

Since $\alpha = \text{const}$,

$$\Delta\vartheta \sin \vartheta \cos \delta + \Delta\delta \cos \vartheta \sin \delta = 0,$$

from which

$$\Delta\delta = -\operatorname{tg} \vartheta \operatorname{ctg} \delta \Delta\vartheta.$$

Taking into consideration that $\Delta\vartheta = -\sin \delta \Delta\psi$ we obtain

$$\Delta\delta = \operatorname{tg} \vartheta \cos \delta \Delta\psi. \quad (10)$$

Replacing $\operatorname{tg} \vartheta \cos \delta$ by index, we obtain

$$\Delta\delta = (h_1 h_3 / h_1^2 + h_2^2) \Delta\psi. \quad (11)$$

X-ray reflected from such an arbitrary crystal plane in the case considered not only returns at an angle $\Delta\delta$ but it also changes its own angle of reflection by the value $\Delta\vartheta$. The character of the pattern is changed.

In both of the cases we have considered, we assumed a rotation of the crystal through a definite angle. For such a rotation the Laue pattern spots are not changed but only displaced. In order that the spots be blurred it is necessary that the set of rotations be from O to $\Delta\psi$. Since the realization of a set of rotations in such arbitrary points of the crystal has no practical significance, we are required to reckon with a relative rotation of two parts of the crystal lying at a definite distance one from the other. This circumstance has as yet been ignored by investigators of the structure of plastically deformed crystals either partly or completely.

To construct a pattern it is necessary to reckon with the rotations of all points of the illuminated volume relative to any point taken as origin. This point need not necessarily be in the neutral zone. It may lie higher or lower than the neutral layer. Equation (7) for $\Delta\psi$ is not changed thereby it was derived for a rotation relative to points lying in the neutral zone. In the expressions for $\Delta\psi$ it is necessary to replace R by $R \pm d$ where d is the distance of the new origin of coordinates from the neutral layer.

X-ray patterns are most easily constructed graphically since the angles ϑ , ψ and δ for each illuminated point are easily calculated if we know $\Delta\vartheta$, $\Delta\psi$ and $\Delta\delta$ from formulas 8, 9 and 11. In essence the problem is to construct a reflection's projection of the illuminated volume of the crystal on the plane of the film. If the crystal is undeformed then all the projecting lines, i. e. the reflecting beams are parallel to each other.

The illuminated surface is projected on a plane film by a primary as well as reflected beams in their natural dimensions (see fig. 3). For an infinitely thin crystal the distance between corresponding points of these two

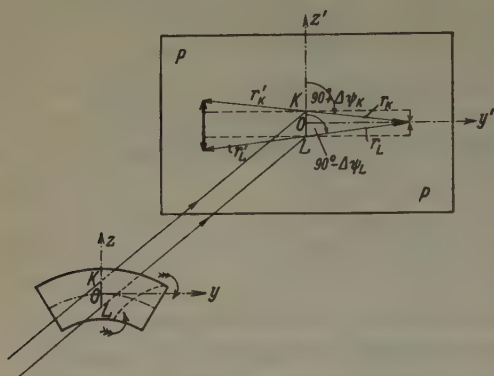


Fig. 3.

projections on the pattern is equal to $r = D \operatorname{tg} 2\vartheta$ (see fig. 3). For a crystal of the finite thickness it is necessarily be D to replace by $D - S$ where S is the distance from the irradiating point to the surface of the crystal facing towards the X-ray tube. The value of D is measured from this surface.

If the crystal is deformed then it is evident

that the projecting lines, i. e. the reflected rays, originating from various points of the illuminated place will not be parallel. Each ray will be characterized by its own values of ϑ and δ . Hence we have a simple means for constructing a reflection's projection for both of the considered cases of orientation of the primary beam of X-rays.

Case 1. From each point of the projection of the primary beam on the plane of the paper (the imaginary film) is laid off by a straight line at an angle $\vartheta + \Delta\vartheta$ to the initial direction the vector $r = (D - S) \operatorname{tg} 2\vartheta$. The contour of the surface occupying the ends of the vectors are traced. This contour also represents its own Laue spots.

Case 2. From each point of the projection of the primary beam on the plane of the paper (the imaginary film) is laid off along a straight line at an angle $\delta \pm \Delta\delta$ to the original direction the vector $r = (D - S) \operatorname{tg} 2(\vartheta \pm \Delta\vartheta)$. The contour of the surface occupying the ends of the vectors in this case also represents the shape of the Laue spots.

The construction of a pattern for case 1 (the axis of the beam parallel to the axis of bending) is accomplished more simply than for case 2 (the axis of the beam perpendicular to the axis of bending). In the first case the finiteness of dimensions of the sample along the path of the beam does not tell essentially on one's form of the spots since the relative rotation of the parts along this direction is equal to zero, if the cross-sectional deformation is neglected. In the second case the relative rotation of the parts along the path of the beam is not zero. In the first case, in con-

structing a pattern, one may take the sample infinitely thin (along the beam); in the second case this assumption can not be made.

In fig. 3 is illustrated the construction of spots for the planes (130) and ($\bar{1}\bar{3}0$) for case 1 when an infinitely thin plane beam of a width 3 mm. is directed parallel to the radius. Since such a beam is infinitely thin and directed parallel to the radius then the relative ordinary rotation of any two parts is equal to zero. It is necessary to consider only a rotation as a result of slipping. We take the radius of bending of the neutral layer as equal to 26 mm. We will calculate only the relative rotation of the end parts at the points *K* and *L* relative to the part at the point *O*, which we take as the origin of coordinates. The axis *Z* we direct along the radius, the axes *Y* and *X* perpendicular to the radius of the neutral layer. The rotation of parts at the points *K* and *L* relative to parts at the point *O* will be

$$\Delta\psi_K = \frac{OK/R}{1 + OK/R} = \frac{1,5/26}{1 + 1,5/26} = 0,0486,$$

$$\Delta\psi_L = \frac{-OL/R}{1 - OL/R} = \frac{-1,5/26}{1 - 1,5/26} = 0,0540.$$

As is evident, the rotation proceeds in different directions. We assume that the rotation of parts at the point *K* goes in a clockwise direction, i. e. that the slip plane (0 $\bar{1}$ 1) changes its orientation as shown on fig. 3. The construction of the spots (130) is carried through as follows. From the point *K'* on the imaginary film, is laid off at an angle $90 + \Delta\psi_K$ to the *O'Z'* axis a vector $r_K = D \operatorname{tg} 2\vartheta$, from the point *L'* at an angle $90 - \Delta\psi_L$ to the axis *O'Z'* also at a distance $r_L = D \operatorname{tg} 2\vartheta$. The line joining the ends of the vectors r_K and r_L represents its own form of spot. In the given case the ends of the vectors coincide and the line is focused in a point. The shape of the spot for an undeformed crystal is shown by dotted line.

The spots for the ($\bar{1}\bar{3}0$) plane are similarly constructed. From the point *K'* the vector $r'_K = D \operatorname{tg} 2\vartheta$ is laid off at an angle $270 + \Delta\psi_K$ to the axis *O'Z'*, from the point *L* the vector $r'_L = D \operatorname{tg} 2\vartheta$ is laid off at an angle $270 - \Delta\psi_K$. Joining the ends of these vectors we obtain a line representing the form of the ($\bar{1}\bar{3}0$) spot. In a similar manner any spot whatever may be constructed.

On fig. 4 are shown the theoretical patterns (with spots only for four zones) of bent rock salt ($R = 26$ mm. width of beam 3 mm. $D = 35$ mm.), for case 1. Patterns were constructed for three orientations of a plane beam parallel (fig. 4a), perpendicular (fig. 4b) and at an angle of 135° to the radius of the bent sample (fig. 4c) in order to show separa-

tely the influence of rotation from slipping and from bending. From these figures it is evident that if stereographic projection of the normal for the spots is directly obtained, then the direction of the normal will be sharply distinguished from the direction of the Leonhardt curves¹).



Fig. 4a.

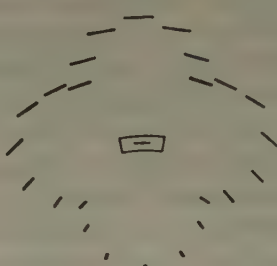


Fig. 4b.

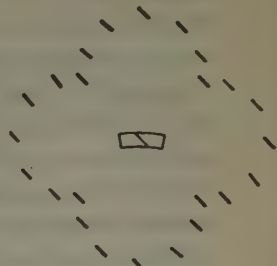


Fig. 4c.



Fig. 5a.



Fig. 5b.

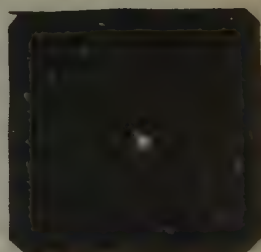


Fig. 5c.

In figs. 5a, 5b, and 5c are laid off the experimentally obtained patterns of bent rock salt corresponding to the originally calculated data. As is evident seen from the figures a good agreement is obtained between the experimental and the theoretical patterns not only from a general qualitatively view but also for the length of the spots. It is true the length of the theoretical "tails" slightly (by 0,5 mm.) differs from the length of the experimental "tails" but this difference can be completely explained by such factors as are not considered in constructing the patterns. In constructing the theoretical patterns it was assumed that

1. the beam divergence is zero,
2. the dimensions of the sample along the beam are infinitesimally small,

1) Leonhardt, J., loc. cit.

3. the cross-sectional deformation is equal to zero,
4. the beam is infinitesimally thin.

The good agreement of the results of theory with those of experiment firmly roots our belief that the method of calculation of the rotations is correct.

In constructing the patterns for case 2 it is necessary to take into account that the relative rotation of the parts along the path of the beam is not equal to zero as was already stated above. Here it is necessary to introduce a variable $D' = D - S$ where S is the distance of the irradiated part under consideration from the surface of the sample facing toward the tube. The course of construction of the spots is analogous to that for case 1 given above.



Fig. 6.

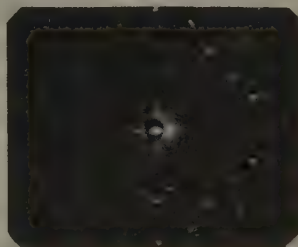


Fig. 7.

On fig. 6 and 7 are shown the theoretical (only for 4 zones) and the experimental patterns for case 2 for an already known sample and known conditions of X-raying ($R = 26$ mm., thickness of sample = 1,7 mm., $D = 35$ mm.). On the figure we see that both patterns are almost exactly the same. The small discrepancy is explained by causes analogous to those which we met in the first case.

For a calculation of the rotations and a construction of the patterns of case 2, it was assumed that:

1. the cylindrical beam is infinitely thin,
2. cross-sectional deformation is absent...

These assumptions are not realized in the experiments, whence one obtains a small discrepancy.

The construction of the patterns for beams of circular cross section offers no difficulties in principle but only the labor of calculation, so that for different longitudinal sections of the beam it is necessary to consider separately the relative rotations of the irradiated portions of the crystal.

It should be noticed that it is not always possible to expect good agreement with experimental data. In real crystals rotations may strongly

differ from theoretical values (on account of inhomogeneities). Thus for example on unbending a crystal we do not consider it possible exactly to take into consideration the magnitude of the rotations. However, it may be assumed that the rotation in the external layers of the unbending lattice will be greater than in the inner and the law of the distribution of rotations will not be linear. A study of the distribution of the intensity in the Laue pattern spots of plastically deformed crystals doubtlessly helps to understand the character of the distribution of the rotations in the illuminated volume. It is true that the double Laue spots appearing during the unbending of bent crystals¹⁾ as well as in other cases of plastic deformation²⁾ are³⁾ caused partly by the distribution of the rotations.

Conclusions.

The agreement of the theoretical and the experimental patterns for both cases of illumination (parallel and perpendicular to the axis of bending) shows that the basic premises of the calculations and the assumptions as to the structure of the bent crystal are near to the truth. Besides the coincidence of the results of theory and experiment indicates that the structure of a plastically deformed crystal can be understood by the general form of the Laue photographs of these crystals, without any special hypothesis relating to changes of symmetry⁴⁾, twinning etc.⁵⁾.

Summary.

1. By making assumptions as to the rotation of the slip planes in plastically deformed crystals, a graphic-analytical method for constructing Laue patterns of bent crystals of rock salt is developed.

2. The predictions of this theory show quantitative agreement with the experimental measurements.

In conclusion I wish to express my appreciation to M. V. Yakutovich for frequent discussions of the problem of plastic deformation and to I. F. Kuznetsov for the careful and detailed preparation of the Laue patterns.

1) Konobejewski, S., und Mirer, G., *Z. Kristallogr.* **81** (1932) 69.

2) Komar, A., and Obukhoff, *Nature* **133** (1934) 687.

3) Manteuffel, I., *Z. Physik* **42** (1932) 426.

4) Seljakow, N., *Z. Kristallogr.* **83** (1932) 426.

5) Obreimow, I., and Brilliantow, *Physik. Z. d. Sowjetun.* **6** (1934) 567.

Ural Physico-Technical Institute. Leningrad, U.S.S.R.

Received 22. January 1936.

Die Verteilung polarer Distanzen in Kristallen mittlerer Syngonien.

Von I. I. Schafranowski in Leningrad.

Auf Grund der Daten, die von Prof. A. K. Boldyrew und seinen Mitarbeitern in den »Bestimmungstabellen für Kristalle der mittleren Syngonien« gesammelt sind, ist es möglich, einige interessante, statistische Rechnungen zu unternehmen¹⁾.

Diese »Tabellen« umfassen, fast ohne Ausnahmen, alle polaren Distanzen (ρ), die für Kristalle mittlerer Syngonien gemessen und in der Literatur beschrieben sind. Die polaren Distanzen sind in drei speziellen Tabellen zusammengestellt. Die erste derselben enthält alle polaren Distanzen für trigonale Kristalle, die den Winkeln zwischen den Flächennormalen und der Trigyre (L_3) entsprechen.

Die zweite umfaßt die polaren Distanzen der tetragonalen Kristalle (d. h., die Winkel zwischen den Flächennormalen und der Tetragyre L_4).

In der dritten Tabelle sind die Winkel für hexagonale Kristalle zwischen der Hexagyre (L_6) und den Flächennormalen angegeben.

Erst mit Hilfe dieser drei Tabellen können wir die Verteilung aller polaren Distanzen für die Substanzen mittlerer Syngonien statistisch behandeln. Es muß jedoch erwähnt werden, daß einige Verfasser schon früher teilweise diese Frage berührt haben. Zum Beispiel gibt E. S. Fedorow in einem seiner Artikel²⁾ die Hauptzahlen der Symbolkomplexe für 4500 tetragonaloide, hypohexagonale und trigonaloide Kristalle an. (Bekanntlich entsprechen die Hauptzahlen für die eigentlich tetragonalen und hexagonalen Kristalle den polaren Distanzen der Hauptflächen.) Im Jahre 1935 geben Donnay und Mellon eine Verteilung für 493 tetragonale Substanzen nach den Winkeln der Klassifikation von T. Barker ($001:101$)³⁾, wobei die größte Anzahl von Substanzen zwischen 54° und 55° fällt.

Man sieht, daß in den eben erwähnten Artikeln nur jene Hauptformen in Betracht gezogen wurden, welche die Verfasser als bestimmende Hauptformen betrachtet haben.

1) Boldyrew, A. K., und Doliwo-Dobrowolsky, W. W., Z. Kristallogr. 98 (1936) 321.

2) Fedorow, E. S., »Über die Zusammensetzung der Tabellen zur kristallochemischen Analyse«, Записки Горного Института; II, 259. 1940.

3) Donnay, I. D. H., and Mellon, J., Crystallochemical Tables for the Determination of tetragonal substances. Studies in Geology. No. II. 1935.

Tabelle I. (Siehe Fig. 1). Trigonale Kristalle.

ϱ	Zahl der Fälle	ϱ	Zahl der Fälle	ϱ	Zahl der Fälle	ϱ	Zahl der Fälle	ϱ	Zahl der Fälle
1°	2	19°	5	37°	16	55°	29	73°	17
2°	—	20°	6	38°	25	56°	22	74°	27
3°	—	21°	11	39°	19	57°	26	75°	30
4°	1	22°	8	40°	11	58°	34	76°	15
5°	—	23°	5	41°	12	59°	14	77°	19
6°	4	24°	12	42°	37	60°	30	78°	19
7°	1	25°	10	43°	33	61°	46	79°	18
8°	1	26°	8	44°	24	62°	31	80°	19
9°	1	27°	11	45°	18	63°	20	81°	16
10°	2	28°	10	46°	32	64°	31	82°	20
11°	3	29°	8	47°	20	65°	30	83°	16
12°	—	30°	25	48°	17	66°	22	84°	12
13°	5	31°	46	49°	17	67°	24	85°	13
14°	2	32°	18	50°	32	68°	19	86°	17
15°	4	33°	15	51°	20	69°	15	87°	3
16°	1	34°	19	52°	19	70°	22	88°	4
17°	2	35°	14	53°	15	71°	32	89°	2
18°	4	36°	17	54°	26	72°	41		

Tabelle II. (Siehe Fig. 2.) Tetragonale Kristalle.

ϱ	Zahl der Fälle	ϱ	Zahl der Fälle	ϱ	Zahl der Fälle	ϱ	Zahl der Fälle	ϱ	Zahl der Fälle
1°	—	19°	5	37°	13	55°	37	73°	16
2°	—	20°	2	38°	12	56°	28	74°	7
3°	—	21°	9	39°	23	57°	31	75°	11
4°	1	22°	4	40°	15	58°	28	76°	10
5°	2	23°	8	41°	17	59°	24	77°	11
6°	1	24°	8	42°	27	60°	16	78°	10
7°	1	25°	9	43°	26	61°	29	79°	10
8°	1	26°	11	44°	12	62°	18	80°	9
9°	2	27°	4	45°	18	63°	22	81°	3
10°	3	28°	9	46°	12	64°	17	82°	3
11°	—	29°	11	47°	25	65°	28	83°	4
12°	2	30°	10	48°	14	66°	21	84°	2
13°	—	31°	8	49°	19	67°	23	85°	6
14°	6	32°	12	50°	16	68°	13	86°	2
15°	—	33°	28	51°	19	69°	11	87°	—
16°	4	34°	12	52°	29	70°	28	88°	—
17°	5	35°	15	53°	18	71°	23	89°	—
18°	—	36°	12	54°	22	72°	14		

Tabelle III. (Siehe Fig. 3.) Hexagonale Kristalle.

ϱ	Zahl der Fälle	ϱ	Zahl der Fälle	ϱ	Zahl der Fälle	ϱ	Zahl der Fälle	ϱ	Zahl der Fälle
1°	—	19°	—	37°	10	55°	11	73°	8
2°	—	20°	1	38°	4	56°	15	74°	4
3°	—	21°	1	39°	12	57°	18	75°	7
4°	—	22°	3	40°	20	58°	13	76°	4
5°	—	23°	4	41°	6	59°	16	77°	5
6°	—	24°	—	42°	5	60°	2	78°	6
7°	—	25°	6	43°	15	61°	3	79°	7
8°	—	26°	5	44°	15	62°	22	80°	4
9°	—	27°	1	45°	20	63°	16	81°	5
10°	—	28°	3	46°	2	64°	6	82°	6
11°	2	29°	6	47°	6	65°	6	83°	1
12°	1	30°	16	48°	6	66°	8	84°	2
13°	1	31°	—	49°	6	67°	4	85°	1
14°	1	32°	8	50°	7	68°	7	86°	—
15°	1	33°	6	51°	11	69°	8	87°	1
16°	2	34°	6	52°	6	70°	5	88°	—
17°	—	35°	11	53°	4	71°	5	89°	—
18°	1	36°	8	54°	8	72°	5		

Die Daten der »Bestimmungstabellen« aber geben uns die Möglichkeit, die Verteilung der polaren Distanzen im allgemeinen, fast ohne Ausnahme, für alle Flächen, die für die Kristalle der mittleren Syngonien je beobachtet wurden, zu bestimmen.

Unsere Tabelle I (S. 34) zeigt die Verteilung der polaren Distanzen mit einer Genauigkeit von 1° für 1429¹⁾ Formen, die an 631 trigonalen Substanzen beobachtet wurden (die Formen mit horizontalen und vertikalen Flächen werden nicht betrachtet). Tabelle II (S. 34) zeigt uns die Verteilung der polaren Distanzen für 1057 Formen, die an 651 tetragonalen Substanzen beobachtet wurden (ohne die Formen mit vertikalen und horizontalen Flächen). Tabelle III gibt schließlich die Verteilung der polaren Distanzen für 488 Formen, die an 512 hexagonalen Substanzen beobachtet wurden (ohne die vertikalen und horizontalen Flächen). Die Ergebnisse dieser drei Tabellen sind in Diagrammen dargestellt (Fig. 1, 2, 3). Hier sind die polaren Distanzen auf der Abszissenachse und die Anzahl der Formen, die für die entsprechenden polaren Distanzen beobachtet wurden, auf der Ordinatenachse aufgetragen. Diese Diagramme sind komplizierte, zickzack verlaufende gebrochene Linien mit

1) Die angegebenen Daten sind auf Grund des Materials, das nur bis Ende 1935 gesammelt wurde, erhalten.

zahlreichen Maxima und Minima. Es ist klar, daß bei der relativ kleinen Anzahl beobachteter Flächen, welche der einen oder anderen Bedeutung von ϱ entsprechen, keine Regelmäßigkeit in der Verteilung dieser Flächen

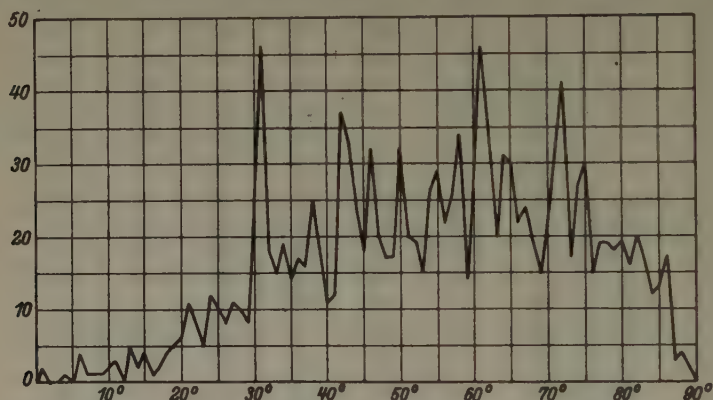


Fig. 1. Die Verteilung polarer Distanzen in trigonalen Kristallen. (Die polaren Distanzen sind auf der Abszissenachse und die Anzahl der Formen, die für die entsprechenden polaren Distanzen beobachtet wurden, auf der Ordinatenachse aufgetragen.)

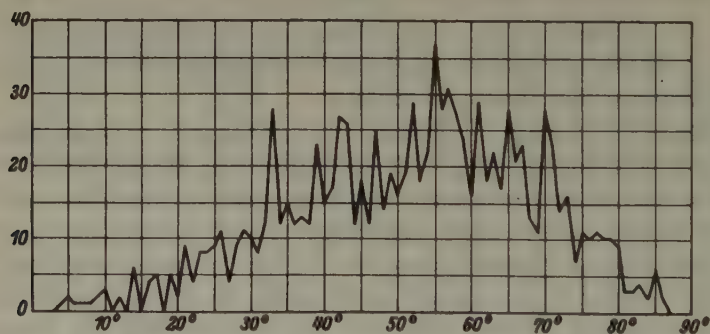


Fig. 2. Die Verteilung polarer Distanzen in tetragonalen Kristallen.

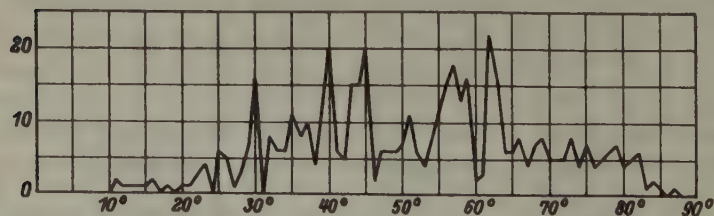


Fig. 3. Die Verteilung polarer Distanzen in hexagonalen Kristallen.

erkannt werden kann. Dieser Umstand gab mir den Anstoß, die Methode des Ausgleichs der Beobachtungen auf die Daten der Tabellen I, II, III anzuwenden, eine Methode die in der mathematischen Statistik gebräuchlich ist. Wir haben die Methode »des gleitenden Fensters« benutzt, in der ein Intervall (das Fenster) von mehreren vertikalen Zeilen allmählich von oben nach unten gerückt wird, wobei die Zahlen, die in das Intervall kommen, summiert werden.

Mit Hilfe des »Fensters« mit einem hinreichend großen Intervall, verwandelt man die gebrochenen Linien der Fig. 1, 2, 3 in Kurven mit einem einzigen Maximum. Das »gleitende Fenster«, das wir dabei benutzten, hatte ein Intervall, das aus 51 Zeilen bestand. Die Resultate des Ausgleichs für alle drei Syngonien sind in den Tabellen IV, V, VI (S. 37) angegeben.

Tabelle IV. (Siehe Fig. 4.) Trigonale Kristalle.

Ergebnisse des Ausgleichs mit Hilfe des »Fensters« in 51 Zeilen
für die Daten der Tabelle I.

ϱ	Summe	ϱ	Summe	ϱ	Summe	ϱ	Summe
26°	614	36°	863	46°	1077	56°	1190
27°	631	37°	891	47°	1107	57°	1164
28°	646	38°	911	48°	1116	58°	1162
29°	672	39°	937	49°	1138	59°	1159
30°	700	40°	965	50°	1156	60°	1153
31°	722	41°	983	51°	1161	61°	1156
32°	744	42°	1006	52°	1172	62°	1142
33°	777	43°	1023	53°	1180	63°	1130
34°	790	44°	1034	54°	1188	64°	1107
35°	819	45°	1051	55°	1199		

Tabelle V. (Siehe Fig. 4.) Tetragonale Kristalle.

Ergebnisse des Ausgleichs mit Hilfe des »Fensters« in 51 Zeilen
für die Daten der Tabelle II.

ϱ	Summe	ϱ	Summe	ϱ	Summe	ϱ	Summe
26°	473	36°	724	46°	904	56°	922
27°	502	37°	742	47°	909	57°	917
28°	520	38°	762	48°	921	58°	909
29°	542	39°	779	49°	920	59°	883
30°	578	40°	801	50°	923	60°	877
31°	604	41°	822	51°	924	61°	864
32°	634	42°	841	52°	924	62°	852
33°	661	43°	849	53°	930	63°	839
34°	684	44°	860	54°	931	64°	827
35°	698	45°	883	55°	929		

Tabelle VI. (Siehe Fig. 4.) Hexagonale Kristalle.

Ergebnisse des Ausgleichs mit Hilfe des »Fensters« in 51 Zeilen
für die Daten der Tabelle III.

ϱ	Summe	ϱ	Summe	ϱ	Summe	ϱ	Summe
26°	239	36°	335	46°	412	56°	422
27°	245	37°	355	47°	416	57°	428
28°	249	38°	370	48°	421	58°	421
29°	257	39°	375	49°	421	59°	417
30°	268	40°	380	50°	428	60°	412
31°	283	41°	387	51°	426	61°	401
32°	301	42°	389	52°	426	62°	394
33°	314	43°	396	53°	431	63°	384
34°	330	44°	403	54°	435	64°	380
35°	332	45°	408	55°	433		

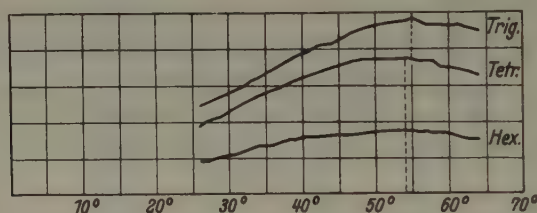


Fig. 4. Resultate des Ausgleichs mit Hilfe des »Fensters« in 51 Zeilen für die Daten der Tabellen I, II und III.

So gewinnt man für die trigonalen Substanzen eine Kurve mit einem einzigen Maximum bei 55°. Für die tetragonalen Kristalle liegt das entsprechende Maximum bei 54°, für die hexagonalen Kristalle ebenfalls bei 54°. (Die Rechnung wurde mit einer Genauigkeit von 1° ausgeführt.)

Diese Resultate sind in den Diagrammen der Fig. 4 dargestellt. Analoge Daten wurden auch für die arithmetischen Mittelwerte der polaren Distanzen erhalten. Für die trigonalen Substanzen haben wir 54°, für die tetragonalen Substanzen 52° und für die hexagonalen gleichfalls 52°. Die Übereinstimmung der Daten für die trigonalen und tetragonalen Kristalle kann teilweise durch das Streben dieser Kristalle nach isometrischen Typen erklärt werden.

In der Tat ist die polare Distanz für einen kubischen Kristall in der gewöhnlichen Aufstellung 54° 44' für {111} und 35° 16' für {112} (35° 16' ergänzt den Winkel 54° 44' zu 90°).

Bei der Vereinigung der Trigyre (L_3) mit der vertikalen Koordinaten-

achse entspricht $54^{\circ} 44'$ der Netzebene $\{100\}$ und $35^{\circ} 16'$ der Netzebene $\{110\}$.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse für die hexagonalen Kristalle bleibt ungeklärt.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit ist die Verteilung der polaren Distanzen im allgemeinen, fast ohne Ausnahmen, für alle Flächen, die für die Kristalle der mittleren Syngonien je beobachtet wurden, bestimmt.

Mit Hilfe der Methode des »gleitenden Fensters« wurden die Ergebnisse ausgeglichen und durch Kurven dargestellt.

Eingegangen den 5. Februar 1936.

Experimentelle oder rechnerische Fehler-elimination bei Debye-Scherrer-Aufnahmen?

Von A. Ieviņš und M. Straumanis in Riga.

Bei der Ausarbeitung eines exakten, kurzen und handlichen Verfahrens zur Bestimmung von Gitterkonstanten nach der Debye-Scherrer-Methode erhielten wir in einigen Fällen Konstanten, z. B. beim $TlCl$, As_2O_3 und $Pb(NO_3)_2$, die sich merklich von denen in der Literatur genannten unterscheiden. Die dort veröffentlichten Konstanten sind mit Hilfe schwieriger graphischer und sogar rein rechnerischer Korrektionsverfahren ermittelt worden. Da nun unsere Methode sehr einfach und durchsichtig ist, die die auftretenden Fehler auf rein experimentellem Wege umgeht, so halten wir unsere Konstanten für richtiger und es drängt sich zugleich die Frage auf: Was ist besser, die auftretenden Fehler auf experimentellem oder rechnerischem Wege zu unterdrücken? Man könnte die Frage auch folgendermaßen stellen: Was ist besser, genaue Aufnahmen in einer einmal eingestellten Präzisionskamera zu erhalten, um dann mit geringster Rechenarbeit zu sehr genauen Konstanten zu gelangen, oder weniger gute Aufnahmen herzustellen und nachträglich langwierige und nicht immer sichere Korrektionsverfahren anzuwenden? Auf diese Frage soll weiter unten an Hand dreier Beispiele ($TlCl$, As_2O_3 und $Pb(NO_3)_2$, alle 3 kubisch), unter vorausgehender kurzer Beschreibung unseres Verfahrens¹⁾, geantwortet werden.

1. Ein exaktes und bequemes Verfahren zur Bestimmung von Gitterkonstanten. Die Größe der nach dieser Methode ermittelten Gitterkonstanten ist von einer jeglichen Eichsubstanz unabhängig; zur Auswertung der erhaltenen Präzisionsfilme ist nur die Kenntnis der Wellenlänge notwendig, alles andere läßt sich aus dem Film selbst auf einfache Weise errechnen; die Methode ist somit eine absolute. Es können dazu alle genauen zylindrischen Debye-Kameras verwandt werden. Der Methode liegt eine neue Art des Einsetzens vom Film in die Kamera zugrunde. Bei jedem rotierenden Debye-Präparat verteilen sich die Interferenzen auf dem Film vollständig symmetrisch zum Eintritts- (große ϑ) und Austrittspunkt (kleine ϑ) des Primärstrahles. Um diese beiden Liniensysteme zusammenhängend auf einem Film zu er-

¹⁾ Die eingehende Beschreibung: Straumanis, M., und Ieviņš, A., Z. Physik 98 (1936) 461.

halten, muß letzterer anders als gewöhnlich in die Kamera eingeführt werden: Die Enden des Filmes müssen in bezug auf den Primärstrahl einen Winkel von ungefähr 90° einschließen. Wenn nun die Achse des Präparats mit der des Filmzylinders zusammenfällt, oder sich sehr nahe dieser Stellung befindet, so ist die Entfernung zwischen den Punkten auf dem Film, um den sich die Interferenzen des eintretenden und austretenden Strahles symmetrisch gruppieren, genau gleich der Hälfte des effektiven Filmumfanges (180°). Durch Vermessung der Debye-Ringe läßt sich dann der genaue Halbmesser des Filmzylinders bestimmen. Die Filmschrumpfung und der Kameradurchmesser spielen hierbei keine Rolle, da der Filmdurchmesser während der Messung aus dem Film selbst bestimmt werden kann. Damit ist eine sehr wesentliche Fehlerquelle bei Debye-Scherrer-Aufnahmen ausgeschlossen. Eichmarken und Bezugssubstanzen sind überflüssig. Die Präzision des Verfahrens hängt natürlich von der Schärfe der Linien ab. Um solche gut vermeßbare Linien zu erhalten, wurden sehr dünne, höchstens 0,2 mm dicke Stäbchenpräparate verwandt. Das möglichst feinkörnige Pulver wird auf ein 0,05—0,08 mm dickes und mit einem nicht trocknenden Leim bestrichenes Stäbchen aus Lindemannglas gleichmäßig aufgetragen¹⁾. Solche Präparate sind für Röntgenstrahlen auch dann fast vollständig durchlässig, wenn sie die schwersten Elemente enthalten. Da nun die an und für sich kleine Absorptionskorrektur mit steigenden Glanzwinkeln noch abnimmt, und zur Berechnung der Gitterkonstanten nur die letzten Linien ins Gewicht fallen, so brauchen die gefundenen Glanzwinkel meistens überhaupt nicht auf Absorption korrigiert zu werden, da diese die Messungsfehler nicht übersteigt. Natürlich muß das Stäbchenpräparat möglichst gut zentriert sein; das läßt sich erreichen, wenn man die Zentrierung unter einem Mikroskop vornimmt. Wenn dickere Präparate aufgenommen werden müssen, z. B. luftempfindliche Substanzen in Markröhrchen, so läßt sich auch in diesem Fall der effektive Durchmesser des Filmzylinders bequem mit Hilfe der beschriebenen Methode bestimmen, nur müssen die gemessenen Glanzwinkel auf Absorption korrigiert werden. Sollen Gitterkonstanten bestimmt werden, so erhält man in diesem Fall die wahrscheinlichsten Werte, indem man am besten nach Bradley und Jay²⁾ auf $\cos^2 \vartheta = 0$ extrapoliert.

Was die Kameras betrifft, so müssen diese so eingerichtet sein, daß man den Deckel zusammen mit dem Präparat auf der Kamera drehen

1) Näheres Straumanis, M., und Mellis, O., Z. Physik **94** (1935) 184.

2) Bradley, A. J., und Jay, A. H., Proc. physic. Soc. **44** (1932) 563.

kann. Letzteres wird nur einmal, und zwar bei der Einstellung der Kamera, vorgenommen, um sich zu überzeugen, ob die Achse des Präparats tatsächlich mit der des Filmzylinders zusammenfällt, was eine unerläßliche Voraussetzung unserer Methode ist¹⁾.

Ist die Kamera einmal eingestellt, so kann sie zu sehr genauen Aufnahmen ohne Bedenken verwandt werden. Das Verfahren ist dabei von allen den Fehlern und Unbequemlichkeiten frei, die die Anwendung von Eichmarken, Eichsubstanzen mit sich ziehen. Ferner ist es möglich, mit einer kleinen Kamera (Durchmesser 57,4 mm) in relativ kurzer Zeit und bei kleinster Rechenarbeit mindestens ebenso genaue Resultate zu erzielen wie mit größeren Kameras, längerer Belichtungs- und Auswertungszeit.

2. Thallium (I)-chlorid. Es konnten folgende Zahlen für den Wert der Gitterkonstante des $TlCl$ gefunden werden: Davey²⁾ — 3,85, Lunde³⁾ — 3,837 und Moeller⁴⁾ — 3,830 Å (bei 18° C). Moeller schreibt, daß er die Konstante mit großer Präzision ermittelt habe und empfiehlt sie als Eichsubstanz.

Unser Präparat stellten wir aus spektroskopisch reinem Tl dar und prüften das hergestellte Präparat nochmals spektroskopisch. Für die Gitterkonstante fanden wir den Wert von $3,8331 \pm 0,0003$ Å bei 18° C. Weshalb Moeller zu einem kleineren Werte gelangte, ist nicht ohne weiteres zu sagen; höchstwahrscheinlich ist die Kamera vorher mit einer Normalsubstanz geeicht worden. Ein solches Verfahren kann aber nicht als ein Präzisionsverfahren gelten, denn es setzt die gleiche Schrumpfung der benutzten Filme voraus. Letzteres ist aber durchaus nicht der Fall: die Filme schrumpfen sehr verschieden und noch lange nach der Entwicklung und Trocknung⁵⁾.

Unter dem Einfluß des Lichtes ändert sich die Farbe des $TlCl$. Noch schneller erfolgt das unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen. Es ist deshalb nicht ratsam, eine Verbindung, die sich zersetzt, als Eichsubstanz zu empfehlen. Früher war man der Meinung, daß das Licht nur auf unreine, d. h. Pb - und Ag -haltige Präparate einwirke⁶⁾. Renz, der diese Erscheinung eingehender studiert hat, findet aber, daß auch

1) Näheres Straumanis, M., und Ievinš, A., Z. Physik 98 (1936) 461.

2) Davey, W. P., und Wick, F. G., Physic. Rev. 17 (1921) 403.

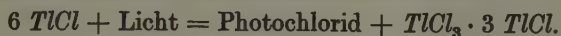
3) Lunde, G., Z. physik. Chem. (B) 117 (1925) 51.

4) Moeller, K., Naturwiss. 21 (1933) 223.

5) Z. Physik 98 (1936) 472.

6) Mellor, J. W., Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. V, p. 438 (1924).

reine Präparate nach längerer Belichtung dunkel werden¹⁾. Er kommt zum Schluß, daß durchleuchtete Thallochloride von schwarzbrauner Farbe, infolge Photolyse, als primäres Reaktionsprodukt graue bis schiefergraue Thallophotochloride enthalten, daneben gelbe intermediäre Thallo-Thallichloride nach dem allgemeinen Schema:



Das Endprodukt soll außerdem noch durch Nebenreaktionen gebildetes $\text{Tl}(\text{OH})_3$ enthalten. Nach unseren Feststellungen wird die Gitterkonstante des TlCl durch die mindere oder stärkere Schwärzung der Präparate nicht beeinflusst; es wurde eine Reihe von Aufnahmen wie mit immer frisch bereiteten Proben, die allerdings nach der Aufnahme sich dunkel gefärbt hatten, so auch mit solchen durch Vorbelichtung im Röntgenstrahl (Cu -Strahlung) ganz schwarz gewordenen Präparaten angestellt. Bei der Auswertung der Filme konnten fast keine Unterschiede bemerkt werden.

3. Arsen (3)-oxyd. Für die Gitterkonstante des As_2O_3 findet man in der Literatur folgende Angaben: Bozorth²⁾ — 11,06, Passerini³⁾ — 11,08, Lihl⁴⁾ — $11,0457 \pm 0,0002 \text{ \AA}$. Der zuverlässigste Wert ist der letzte, denn er steht den von uns gewonnenen Werten am nächsten. Wir fanden für As_2O_3 (Schuchardt, pro analysi) mit Cu -K-Strahlung $11,0497 \pm 0,0008$ und Cr -Strahlung $11,0493 \pm 0,0008 \text{ \AA}$ bei 23°C . Obgleich Lihl die Aufnahmetemperatur nicht angibt, so wird sie wohl nicht niedriger als 18°C gewesen sein, was einen Unterschied von etwa $0,002 \text{ \AA}$ ausmacht. F. Lihl hat nach der Reglerschen Methode gearbeitet, deren größter Nachteil die Unschärfe der letzten Linien ist, wie das auch Wever und Möller in einer die Reglerschen Arbeiten kritisierenden Arbeit betonen^{5), 6)}. Einen Beleg dieser Behauptung liefert ja der As_2O_3 -Film selbst, der in der Lihlschen Arbeit reproduziert ist⁴⁾. Vergleicht man diesen Film mit unserer Aufnahme⁷⁾, so fällt sofort der große Unterschied auf, besonders in den letzten Linien, die bei uns scharf ausfallen, weshalb die entsprechenden Gitterkonstanten sehr genau sind. Außerdem hat Lihl als Gitterkonstante den arithmetischen Mittelwert der aus allen Linien berechneten Konstanten angegeben.

1) Renz, C., *Helv. chim. Acta* 2 (1919) 704; 4 (1921) 950.

2) Bozorth, R. M., *J. Amer. chem. Soc.* 45 (1923) 1621.

3) Passerini, L., *Chim. Italiana* 58 (1928) 775.

4) Lihl, F., *Z. Kristallogr.* 81 (1932) 142.

5) Regler, F., *Physik. Z.* 32 (1931) 680.

6) Wever, F., und Möller, H., *Arch. Eisenhüttenw.* 9 (1935/36) 47.

7) *Z. Physik* 98 (1936) 461.

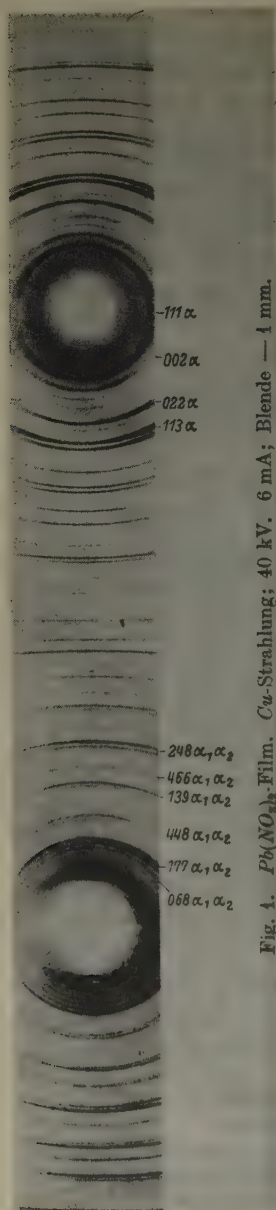


Fig. 1. $Pb(NO_3)_2$ Film. Cu-Strahlung; 40 kV. 6 mA; Blende — 1 mm.

Die Konstanten, aus den ersten Linien berechnet, werden nun in hohem Maße durch die Messungsfehler beeinflusst, außerdem ist die Abweichung von der Braggschen Beziehung hier bedeutend größer¹⁾. Verwendet man deshalb zur Bestimmung der Gitterkonstante nur die Linien von 50° an, so erhält man für a aus den Lihlschen Werken 11,0483 Å, von 60° an — 11,0492 Å, was unserem Resultat schon bedeutend näher steht. Dieses Beispiel zeigt, daß umfangreiche mathematische sowie graphische Korrektungsverfahren, an denen die Reglersche Methode besonders reich ist, nicht immer zu einer richtigen Linienlage und zu zuverlässigen Gitterkonstanten führen²⁾.

4. Blei(2)-nitrat. Die Gitterkonstante des $Pb(NO_3)_2$ haben Vegard³⁾ zu 7,84, Jaeger und van Melle⁴⁾ zu 7,81, Vegard und Dale⁵⁾ zu 7,836 bestimmt. Wie ersichtlich, schwanken die a -Werte ziemlich stark. Wir erhielten mit sehr reinem $Pb(NO_3)_2$ und Cu-Strahlung $a = 7,8401 \pm 0,0004$ und $7,8406 \pm 0,0005$ ($t = 22,5^\circ$ C) mit Cr-Strahlung. $Pb(NO_3)_2$ und As_2O_3 liefern Diagramme mit vielen scharfen und intensiven Linien (Fig. 1), wobei einige von ihnen sehr nahe 90° liegen.

Einen höheren Wert für a als die oben genannten Autoren und wir hat nun in letzter Zeit M. U. Cohen erhalten: graphisch 7,8425 und mit Hilfe der von ihm abgeleiteten

1) Lindh, A. E., Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphysik XXIV₂, S. 94, 116.

2) Lihl, F., Z. Kristallogr. 83 (1932) 193.

3) Vegard, L., Z. Physik 9 (1922) 395.

4) Jaeger, F. M., und van Melle, F. A., Proc. Acad. Amsterdam 31 (1928) 651.

5) Vegard, L., und Dale, H., Z. Kristallogr. 67 (1928) 148.

Formel — $7,8426 \text{ \AA}^1$). Obgleich die Aufnahmetemperatur und die Reinheit des Präparates nicht angegeben sind, so ist doch die Abweichung von den übrigen Werten zu groß, um durch diese zwei Umstände erklärt zu werden.

Da nun auch namhafte Forscher, wie Owen, Pickup und Roberts, sich der Cohenschen Formel bedienen, um zu genauen Gitterkonstanten zu gelangen, denn sie schreiben wörtlich²⁾:

“... These measurements were not considered to be as accurate as those made with the precision camera, but when Cohen's method of analysis was applied to them, they yielded values of the constants ($a = 2,2811 \text{ \AA}$, $c = 1,5683$) which confirmed within experimental error these obtained with the precision camera”,

so halten wir es für unsere Pflicht, hier eingehend über die Erfahrungen zu berichten, die wir mit dieser Formel gemacht haben und auf ihre Nachteile hinzuweisen. Um den Zusammenhang nicht zu verlieren, sei hier kurz die Cohensche Ableitung der Formel wiedergegeben.

Cohen geht von der Feststellung Bradleys und Jays aus, nach der die Fehler, die bei der Bestimmung von Gitterkonstanten auftreten, ungefähr proportional $\cos^2 \theta$ sind und Null werden sobald $\cos^2 \theta = 0$ wird ($\theta = 90^\circ$):

$$\Delta d/d \propto \cos^2 \theta. \quad (1)$$

Indem man die Braggsche Gleichung $n\lambda = 2d \sin \theta$ ins Quadrat erhebt und dann logarithmiert findet man:

$$2 \log d = -\log \sin^2 \theta + 2 \log (n\lambda/2).$$

Dieser Ausdruck wird jetzt differenziert und $\Delta\lambda/\lambda = 0$ angeglichen:

$$\frac{2 \Delta d}{d} = -\frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta}. \quad (2)$$

Aus 1 und 2 wird weiter abgeleitet:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} &\propto \cos^2 \theta \\ \Delta \sin^2 \theta &\propto \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \\ \Delta \sin^2 \theta &= D \cdot \sin^2 2\theta. \end{aligned} \quad (3)$$

Hier werden somit die Fehler durch $D \cdot \sin^2 2\theta$ ausgedrückt, wo D irgendein Koeffizient ist. Weiter wird (3) in die quadratische Form der Braggschen Gleichung $A_0(h^2 + k^2 + l^2)_i = \sin^2 \theta_i$ eingesetzt, wobei $A_0 = \lambda^2/4a^2$ ist:

$$A_0(h^2 + k^2 + l^2)_i + D \sin^2 2\theta_i = \sin^2 \theta_i. \quad (4)$$

Die Koeffizienten A_0 und D werden jetzt nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und führen zu folgenden Ausdrücken:

1) Cohen, M. U., Rev. sci. Instrum. 6 (1935) 68.

2) Owen, E. A., Pickup, L., und Roberts, J. O., Z. Kristallogr. 91 (1935) 70.

$$\begin{aligned} A_0 \Sigma \alpha_i^2 + D \Sigma \alpha_i \delta_i &= \Sigma \alpha_i \sin^2 \vartheta_i, \\ A_0 \Sigma \alpha_i \delta_i + D \Sigma \delta_i^2 &= \Sigma \delta_i \sin^2 \vartheta_i, \end{aligned} \quad (5)$$

wo $\alpha_i = h^2 + k^2 + l^2$ und $\delta = 40 \cdot \sin^2 2\vartheta$ sind.

Zur Berechnung von A_0 und D werden von Cohen 2 in α_1 und α_2 aufgespaltene Linien benutzt, bei denen $\vartheta > 60^\circ$ ist, wobei α_2 auf α_1 durch Multiplikation von $\sin^2 \vartheta$ mit $(K\alpha_1/K\alpha_2)^2$ umgerechnet wird (in den Tabellen III—VII mit $\sin^2 \vartheta \rightarrow K\alpha_1$ bezeichnet). Die Formel (5) wird hauptsächlich an Messungen anderer Autoren geprüft und es wird darauf hingewiesen, daß durch Änderung der Glanzwinkel um 0,2%, man noch immer dieselbe Gitterkonstante erhalten kann; so wird beim $Fe\ 2,8605_\lambda \text{ \AA}$ gefunden, bei der Vergrößerung von ϑ und 0,2% — dagegen fast derselbe Wert — $2,8605_\lambda \text{ \AA}$!

Auch wir versuchten in anderen Fällen diese auffallende Eigenschaft der Cohenschen Formel auszunutzen — jedoch keineswegs mit so glänzendem Erfolge. Es stiegen uns deshalb Zweifel auf und wir unterzogen die Cohensche Arbeit einer systematischen Prüfung.

Zunächst wurden die Tabellen I und III der erwähnten Arbeit durchgesehen. Cohen behauptet, daß die ϑ der Tabelle I um 0,2% verändert worden sind. Leider sind in den Tabellen nur die $\sin^2 \vartheta$ angeführt, obgleich in den Originalen, aus denen die Zahlen stammen, auch die ϑ in Grad vorzufinden sind¹⁾. In folgender Tabelle I sind die früheren und die veränderten $\sin^2 \vartheta$ und ϑ nebeneinandergestellt.

Tabelle I.
 $\sin^2 \vartheta$ und ϑ von Fe , Co -K-Strahlung.

Index	Aus Tab. I v. Cohen		Aus Tab. III v. Cohen		Änderung. von ϑ in %
	$\sin^2 \vartheta$	ϑ	$\sin^2 \vartheta$ verändert ϑ		
220 α_1	0,78069	62,075	0,78143	62,125	0,08
220 α_2	0,78406	62,31	0,78482	62,365	0,09
340 α_1	0,97403	80,726	0,97411	80,74	0,017
340 α_2	0,97826	81,52	0,97833	81,54	0,025

Wie sich jedermann überzeugen kann, sind die Glanzwinkel nur höchstens um 0,09% und die beiden letzten fast gar nicht erhöht worden (innerhalb der Ablesungsfehler!), statt der behaupteten 0,2%. Höchstwahrscheinlich liegt hier ein Versehen vor. Nur ist es merkwürdig, daß dasselbe Versehen auch in Cohens Tabellen VII und IX vorkommt. Hier wird versichert, daß die ϑ der Tabelle VII um 0,5% vergrößert worden sind (Tabelle IX). Um wieviel aber dies tatsächlich der Fall ist, kann aus Tabelle II ersehen werden. Der Kürze halber sind nur die α_1 -Linien angeführt.

1) Bradley, A. J., und Jay, A. H., Proc. phys. Soc. 41 (1932) 575 (Tab. 5).

Tabelle II.

 $\sin^2 \vartheta$ und ϑ von $BaSO_4$; Ca -K-Strahlung.

Nr.	Index	Aus Tab. VII v. Cohen		Aus Tab. IX v. Cohen		Änderung von ϑ in %
		$\sin^2 \vartheta$	ϑ	$\sin^2 \vartheta$ vergrößert ϑ		
1	$321\alpha_1$	0,75223	60,146	0,75448	60,296	0,25
2	$303\alpha_1$	0,81278	64,36	0,81450	64,487	0,20
6	$004\alpha_1$	0,87817	69,57	0,87938	69,68	0,16
9	$031\alpha_1$	0,90694	72,24	0,90780	72,32	0,11
10	$313\alpha_1$	0,90819	72,36	0,90905	72,445	0,11
12	$404\alpha_1$	0,91413	72,96	0,91500	73,05	0,12

Auch hier ist statt der Vergrößerung der Glanzwinkel um 0,5% meistens nur eine solche um 0,1% vorzufinden. Unsere weitere Untersuchung zeigte nun, daß die Cohensche Formel in allen den Fällen ziemlich gute Resultate liefert, wenn α_i der Formel (5), d. h. Σh^2 klein ist. Die Abweichung von den idealen ϑ darf aber nicht größer sein, als von Cohen tatsächlich angewandt. Diesen Forderungen entsprechen nun fast alle in seiner Arbeit zitierten Beispiele: kleine Gitterkonstante oder langwellige Strahlung (Ca , Tabelle II). Wird die Abweichung von den tatsächlichen ϑ größer gewählt, so ist der Unterschied schon sehr merklich: man erhält für Fe , wenn man die Glanzwinkel um 0,2% vergrößert, $\alpha = 2,8598_1$ statt der vermeintlichen Cohenschen Werte 2,8605₃ und 2,8605₈ (seine Tabellen I und III).

Da nun nach den Behauptungen Cohens seine Formel (5) noch in den Fällen richtige Resultate liefert, wenn sich die ϑ um 0,2% (sogar um 0,5% ändern), so ist natürlich die Formel imstande, systematische Aufnahmefehler, wie Absorption des Präparats, dessen exzentrische Stellung, Filmschrumpfung usw. zu eliminieren. Die Methode, wie das auch mehrfach betont wird, soll deshalb eine absolute sein. Das ist aber ein Irrtum. Um diese Behauptung zu beweisen, sei es uns gestattet, noch an einigen Beispielen und Tabellen die Richtigkeit unserer Ansicht zu bestätigen.

Auch unsere Methode erhebt Anspruch darauf, eine absolute zu sein. Wir gehen aber einen anderen Weg, indem wir alle auftretenden Fehler rein experimentell auf ein Minimum zurückdrängen¹⁾. Es war deshalb möglich, die Cohenschen Behauptungen zu prüfen. Das wurde an den Beispielen des W , $NaCl$ und $Pb(NO_3)_2$ durchgeführt. Die Tabellen enthalten alles, was zur Nachprüfung unserer Rechnungen nötig ist.

1) Z. Physik 98 (1936) 461.

Tabelle III.

W ; Cu - K -Strahlung; die ϑ sind nach unserer Methode korrigiert. Daraus errechnet sich $a = 3,1584 \text{ \AA}$. 57,4 mm Kamera nach Seemann.

Index	α	δ	$\vartheta_{\text{korrig.}}$	$\vartheta_{\text{ber.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{korrig.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{korrig.}} \rightarrow K_{\alpha_1}$ ¹⁾
123 α_1	14	5,7	65,587	65,600	0,82916	0,82916
123 α_2	14	5,6	65,925	65,913	0,83356	0,82947
004 α_1	16	2,0	76,774	76,795	0,94767	0,94767
004 α_2	16	1,8	77,421	77,410	0,95258	0,94790

$$904 A_0 + 219,00 D = 53,54994$$

$$219 A_0 + 71,09 D = 12,97280 \quad a_{\text{Cohen}} = 3,1583_6$$

Die Tabelle zeigt, daß die Cohensche Formel einen guten Wert liefert, falls die gefundenen ϑ sorgfältig korrigiert sind. Zu demselben Resultat gelangt man indessen auch, wenn man aus jeder Linie a nach der Braggschen Formel $a = \lambda \sqrt{\Sigma h^2} / 2 \sin \vartheta$ berechnet und den Mittelwert aus den letzten Linien als den wahrscheinlichsten Wert ansieht²⁾. Man erhält so 3,1584 statt 3,15836 \AA nach Cohen. Das erfordert viel weniger Zeit und es besteht eine viel kleinere Möglichkeit von Rechenfehlern. Man braucht keine Rechenmaschine und keine 7stelligen Logarithmen, ohne die die Auswertung der Konstanten nach der Cohenschen Formel nicht denkbar ist.

In der Tabelle IV sind zur Berechnung der Gitterkonstanten die auf Schrumpfung und genauen Kameradurchmesser nicht korrigierten ϑ verwandt worden. Die Cohensche Formel müßte nun, laut Behauptungen ihres Autors, einen Wert liefern, der dem obigen sehr nahe steht.

Tabelle IV.

W ; die Glanzwinkel sind nicht korrigiert ($\vartheta_{\text{beob.}}$).

Index	α	δ	$\vartheta_{\text{beob.}}$	$\vartheta_{\text{ber.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}} \rightarrow K_{\alpha_1}$
123 α_1	14	5,6	65,915	65,600	0,83348	0,83348
123 α_2	14	5,4	66,255	65,913	0,83788	0,83376
004 α_1	16	1,9	77,155	76,795	0,95056	0,95056
004 α_2	16	1,7	77,805	77,410	0,95538	0,95070

$$904 A_0 + 211,6 D = 53,76152$$

$$211,6 A_0 + 67,0 D = 12,59204 \quad a_{\text{Cohen}} = 3,1550$$

Die aus Formel (5) berechnete Konstante (die Zahlenkoeffizienten sind in den Tabellen angegeben) $a = 3,1550$ ist überhaupt nicht als

1) S. Seite 46.

2) Absorbiert das Präparat sehr stark, so kann die Extrapolationsmethode von Bradley und Jay angewandt werden, Proc. physic. Soc. 44 (1932) 573.

Präzisionswert anzusehen, denn er unterscheidet sich von dem in Tabelle III um mehr als 0,03 Å! Dieser Fall zeigt somit deutlich, daß Filmschrumpfung und ungenaue Kenntnis der Kameradurchmesser nicht durch die Formel (5) ausgeschaltet werden können. Aber das war schon zu erwarten, denn die Längenänderung des Films während des Trocknens ist viel größer, als Cohen es meint¹⁾.

Weiter zeigen die Tabellen V und VI, daß sogar eine Änderung des Glanzwinkels um 0,1% durch Anwendung der Formel (5) zu falschen Konstanten führt.

Tabelle V.

W ; $\vartheta_{\text{korr.}}$ der Tab. III um 0,1% vergrößert ($\vartheta_{\text{vergr.}}$)

Index	α	δ	$\vartheta_{\text{vergr.}}$	$\vartheta_{\text{ber.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{vergr.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{vergr.}} \rightarrow K_{\alpha_1}$
123 α_1	14	5,6	65,65	65,600	0,83000	0,83000
123 α_2	14	5,5	65,99	65,913	0,83445	0,83034
004 α_1	16	2,0	76,85	76,795	0,94824	0,94824
004 α_2	16	1,8	77,50	77,410	0,95315	0,94846

$$904 A_0 + 216,2 D = 53,59496$$

$$216,2 A_0 + 65,85 D = 12,81858 \quad \alpha_{\text{Cohen}} = 3,1577$$

Tabelle VI.

W ; $\vartheta_{\text{korr.}}$ der Tab. III um 0,1% verkleinert ($\vartheta_{\text{verkl.}}$).

Index	α	δ	$\vartheta_{\text{verkl.}}$	$\vartheta_{\text{ber.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{verkl.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{verkl.}} \rightarrow K_{\alpha_1}$
123 α_1	14	5,7	65,52	65,600	0,82828	0,82828
123 α_2	14	5,6	65,86	65,913	0,83276	0,82867
004 α_1	16	2,0	76,70	76,795	0,94706	0,94706
004 α_2	16	1,8	77,34	77,410	0,95196	0,94728

$$904 A_0 + 219,0 D = 53,50674$$

$$219,0 A_0 + 71,09 D = 12,96097 \quad \alpha_{\text{Cohen}} = 3,1592.$$

Noch schlechter steht es, wenn man zu größeren Gitterkonstanten übergeht. In der Tabelle VII ist ein Beispiel mit NaCl angeführt. Der Unterschied zwischen den gefundenen und berechneten ϑ ist dort nur bei einer Linie 0,09%, bei allen übrigen aber kleiner. Trotzdem fällt die Cohensche Konstante um 0,0013 Å zu hoch aus. Dabei muß δ wenigstens bis zu 3 Stellen genau berechnet werden; wählt man nur 2 Stellen, wie das Cohen empfiehlt, so erhält man $a = 5,6330$ Å!

1) Z. Physik 98 (1936) 472.

Tabelle VII.

NaCl; *Cu-K*-Strahlung. Die berechneten ϑ sind um 0,013—0,09% vermindert worden; a nach unserer Methode ist = 5,6268.

Index	α	δ	$\vartheta_{\text{ber.}}$	$\vartheta_{\text{verm.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{verm.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{verm.}} \rightarrow K_{\alpha_1}$
155 α_1	51	1,84	77,345	77,29	0,95162	0,95162
155 α_2	51	1,66	77,99	77,98	0,95662	0,95192
046 α_1	52	1,15	80,14	80,07	0,97024	0,97024
046 α_2	52	0,97	80,99	80,93	0,97517	0,97037

$$10640 A_0 + 288,74 D = 197,99226$$

$$a_{\text{Cohen}} = 5,6276$$

$$288,74 A_0 + 8,40 D = 5,38820$$

$$a \text{ arith. Mittelw. ber. aus } \vartheta_{\text{verm.}} = 5,6271.$$

Zur Tabelle sei bemerkt, daß der arithmetische Mittelwert, aus dem verminderten Glanzwinkel berechnet, sehr nahe dem Cohenschen Werte ausfällt. Dasselbe läßt sich auch weiter in der Tabelle VIII bei *Pb(NO₃)₂* feststellen. Hier sind die nach unserer Methode korrigierten Glanzwinkel nur um 0,05% vermindert worden, trotzdem erhält man mit Formel (5) eine Konstante von 7,8415 Å, die sich von unserer um 0,0015 Å unterscheidet.

Tabelle VIII.

Pb(NO₃)₂; *Cu-K*-Strahlung. Die nach unserer Methode korrigierten Winkel sind um 0,05% vermindert worden ($\vartheta_{\text{verm.}}$). $a = 7,8400$ Å.

Index	α	δ	$\vartheta_{\text{korrig.}}$	$\vartheta_{\text{verm.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{verm.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{verm.}} \rightarrow K_{\alpha_1}$
448 α_1	96	2,85	73,897	73,86	0,92274	0,92274
448 α_2	96	2,70	74,374	74,34	0,92712	0,92258
068 α_1	100	1,50	78,645	78,61	0,96100	0,96100
068 α_2	100	1,32	79,39	79,35	0,96582	0,96108

$$38432 A_0 + 814,80 D = 369,35872$$

$$814,80 A_0 + 19,40 D = 7,83090 \quad a_{\text{Cohen}} = 7,8415$$

$$a \text{ arith. Mittelw. ber. aus } \vartheta_{\text{verm.}} = 7,8416.$$

Auch hier stimmt der arithmetische Mittelwert der aus den verminderten Glanzwinkeln berechneten Konstanten sehr gut mit dem Cohenschen Werte überein!

Es hat deshalb überhaupt keinen Sinn, die umständliche Cohensche Formel dort zu gebrauchen, wo man annähernd dasselbe Ziel unvergleichlich viel einfacher durch Bildung des arithmetischen Mittelwertes erreichen kann. Alle angeführten Beispiele zeigen somit genügend deutlich, daß die Cohensche Formel zur genauen Berechnung von Gitter-

konstanten nicht anwendbar ist, da sie schon gegen kleine Abweichungen der Glanzwinkel von den idealen Werten ziemlich empfindlich ist, während sie gerade umgekehrt — unempfindlich sein müßte. Nur in Ausnahmefällen gelangt man zu den richtigen Werten; man kommt zu denselben aber auch auf viel einfacherem Wege.

5. Rechnerische oder experimentelle Fehlerelimination? Als eine rein rechnerische Methode ist nur die von Cohen zu betrachten, denn sie versucht trotz ungenauer Messungen zu den richtigen Gitterkonstanten zu gelangen. Das ist aber nicht möglich. Man weiß schon längst, daß die Ausgleichsmethoden den wahrscheinlichsten Wert liefern, der aus den Messungen folgt, nicht aber den richtigen: Wenn alle Messungen nach einer Seite hin abweichen (systematische Fehler), so erhält man durch die Rechnung den wahrscheinlichsten, der sich aber vom wahren Wert unterscheidet. Das ist nun bei Debye-Scherrer-Aufnahmen wegen der Filmschrumpfung und der ungenauen Kenntnis des Filmdurchmessers sehr häufig der Fall. Wie ungeeignet die Cohensche Methode zur genauen Berechnung der Gitterkonstanten ist, wurde an verschiedenen Beispielen der vorliegenden Arbeit genügend gezeigt.

Die weiteren Verfahren sind schon mehr oder weniger experimentell, denn sie versuchen den Linienabstand möglichst genau zu messen, die übrigen Unsicherheiten aber, wie Absorption, Exzentrizität, Filmschrumpfung usw., auf rechnerischem Wege auszuschließen oder ihre Größe abzuschätzen. Es müssen dann aber bestimmte Aufnahmebedingungen eingehalten werden. Obgleich die Rechnungen bei manchen Methoden sich sehr umfangreich gestalten, läßt sich die Absorption verschiedener Stäbchenpräparate doch nur ungenau abschätzen. Deshalb sind schon diejenigen Methoden viel sicherer, die noch einen Schritt weiter in der experimentellen Richtung gehen und durch Anwendung einer Eichsubstanz die Absorption und weitere Fehler umgehen. Diese Methoden sind aber mit einer anderen Unbequemlichkeit verbunden: nämlich einer großen Zahl von Linien, die nicht immer eindeutig indiziert werden können. Deshalb wurde von den Verfassern noch ein weiterer Schritt getan: Aufnahmen ohne Eichsubstanz und fast vollständige Unterdrückung der auftretenden Fehler auf experimentellem Wege. Damit wird nicht nur die Rechenarbeit auf ein Minimum zurückgedrängt, sondern die Methode wird zu einer absoluten, die noch viele Vorzüge anderer Methoden enthält. Wie das erreicht worden ist, wurde kurz zu Anfang der Arbeit geschildert. Die ganze Untersuchung drängt somit zum Schluß: Die experimentelle Fehlerelimination bei Debye-Scherrer-Aufnahmen ist zweckmäßiger.

Zusammenfassung.

Ein neues präzises Verfahren zur Bestimmung der Gitterkonstanten nach der Debye-Scherrer-Methode wurde kurz beschrieben. Es gestattet, aus dem Film allein alle nötigen Korrekturen bei einem Minimum von Rechenarbeit zu bestimmen.

Die Gitterkonstanten des $TlCl$, As_2O_3 und $Pb(NO_3)_2$ wurden einer eingehenden Betrachtung unterzogen.

Es wurde bewiesen, daß die Cohensche Formel zur Bestimmung von Gitterkonstanten nur ausnahmsweise gute Resultate liefert, in den meisten Fällen aber gänzlich unanwendbar ist.

Riga, Analytisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

Eingegangen den 6. Januar 1936.

Röntgenographische Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Beryllium und Zinn.

Von G. F. Kossolapow und A. K. Trapesnikow in Moskau.

Be. Soweit uns bekannt ist, wurde der Ausdehnungskoeffizient des Berylliums röntgenographisch noch nicht untersucht. Makroskopisch haben Hidnert und Sweeny (1) für den mittleren Ausdehnungskoeffizienten dieses Elementes die Werte erhalten, welche in der Tab. I angeführt sind.

Tabelle I.

Die mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten des *Be*.

20—50° C	11,8	} Hidnert und Sweeny (1)
20—100° C	12,3	
20—200° C	13,3	
20—300° C	14,0	
20—400° C	14,8	
20—500° C	15,5	
20—600° C	16,1	
20—700° C	16,8	} Handbuch der Metallphysik Bd. I, S. 224, 1935.
400° C	17,4	
600° C	18,7	

Diese Untersuchungen wurden an gegossenem Material ausgeführt, an Einkristallen liegen unseres Wissens auch keine makroskopischen Untersuchungen vor. Die hexagonale Struktur des Berylliums bedingt aber eine Anisotropie in der Ausdehnung dieses Materials, und es schien uns lohnend, die Längenänderung der Hauptachsen der Elementarzelle dieses Elementes bei Temperaturen, die höher als Zimmertemperatur liegen, röntgenographisch zu untersuchen.

Die Methodik.

Die Untersuchungen wurden mit einer Rückstrahlkamera vorgenommen, und die Auswertung der Aufnahmen führten wir prinzipiell in derselben Weise aus (nämlich mit einer Eichung mit *Al*), wie es für den Fall des Cadmiums von uns beschrieben wurde (2). Da wir mit dem *Be* bei etwas höheren Temperaturen arbeiteten, wurde ein anderer Heizofen benutzt als im Falle des Cadmiums, nämlich derselbe, welchen wir für unsere Untersuchungen der Struktur der β -Phase der *Cu—Be* und *Al—Zn*-Legierungen gebaut haben (3) (4).

Die zu untersuchende Probe konnte hier aber nicht zylindrisch gewählt werden, um nachher gedreht oder geschwenkt zu werden. Sie wurde aus einem größeren Stückchen des Materials vorsichtig zu einer Platte ($6 \cdot 10 \text{ mm}^2$ groß und 2,5 mm dick) abgefeilt, geschliffen und getempert. Diese Platte war an einer Messingstange befestigt, welche als Achse und Träger des Porzellanrohrofens diente. Da die Probe

nicht gedreht werden konnte, haben wir einen um die horizontale Achse drehbaren Filmhalter benutzt. Die *Al*-Folie, welche als Standard diente, wurde nach der Aufnahme am *Be* auf dessen Vorderfläche aufgeklebt, um auf demselben Film die *Al*-Linien zu erhalten.

Die Gitterkonstante des *Al* (»Hoop« 99,9%) wurde zu $a = 4,0402 \text{ \AA}$ (5) mit einem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = 2,72 \cdot 10^{-5}$ (6) angenommen.

Die Gitterkonstanten a und c des *Be* wurden je aus einer Kombination von zwei Gleichungen bestimmt.

Die Temperaturmessung geschah mit Hilfe eines Thermoelementes Wolfram-Konstantan ($\varnothing = 0,1 \text{ mm}$) bis zu Temperaturen von etwa 450°C . Höhere Temperaturen wurden mit einem *Au—Pd*-Element gemessen. Die Temperaturangaben der beiden Thermoelemente wurden im Intervall von $20\text{—}450^\circ \text{C}$ verglichen, um richtige Temperaturen der Probe in dem ganzen von uns benutzten Temperaturintervall zu erhalten. Die Lötstelle des Thermoelementes wurde an die Rückfläche der *Be*-Platte mit Hilfe eines Messingklötzchens gepreßt. Dieses Klötzchen hatte eine kleine Schraube in dem einen seiner zwei Seitenbacken, welche mit Hilfe dieser Schraube an die Seitenflächen der *Be*-Platte festgepreßt werden konnten. Die Lötstelle des Thermoelementes befand sich also in genügend gutem Kontakt zwischen dem Teil des Klötzchens, welcher die beiden Seitenbacken verbindet, und der Rückfläche der Probe.

Das Messingklötzchen hatte solche Abmessungen, daß es den oberen Teil des Ofens nicht berührte. Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung an der Stelle der Probe, wo die Lötstelle des Elementes sich befand, schätzen wir im Mittel zu $\pm 5^\circ \text{C}$.

Wir arbeiteten mit einer »Metalixröhre« mit *Cu*-Anode und einer Belastung von $10\text{—}12 \text{ mA}$, 30 kV .

Die Exposition dauerte etwa 30 Stunden. Das benutzte Präparat stammte von Kahlbaum, und die chemische Analyse ergab folgende Beimengungen: *Fe* — $0,43$, *Si* — $0,12$, *Cu* — $0,62$, *Mg* — $0,18$, *Mn* — $0,24\%$ und Spuren von *Al*.

Meßergebnisse.

Unsere Meßresultate mit *Be* sind weniger genau als die, welche mit *Cd* erhalten wurden. Wir hatten hier nur wenige Linien, welche für die Ausmessungen benutzt werden konnten, und bei höheren Temperaturen war die Schwärzung des Hintergrundes wegen der diffusen Streustrahlung beträchtlich, so daß die gleichzeitig geschwächten Linien mit dem Komparator nicht auf allen Aufnahmen gut zu vermessen waren.

Eine Schwierigkeit trat bei der Indizierung der Linien ein. McKeehan (7) beobachtete auf seinen Debye-Aufnahmen von *Be* Linien, welche er dem Berylliumoxyd zuschreibt, aber zudem noch weitere Linien, welche mit unbekannten Substanzbeimengen begründet werden mußten.

Jaeger und Zanstra (8) untersuchten auch die Struktur des Berylliums und fanden eine β -Modifikation, welche Linien ergab, die mit einigen der zusätzlichen Linien von McKeehan indentifiziert werden konnten, und diese Forscher sprechen die Meinung aus, daß manche Linien, die McKeehan als für *Be* überzählig fand, von der β -Modifi-

kation herrühren müssen. Wir haben zahlreiche Kontroll-Debye-Aufnahmen von pulverförmigen Präparaten gemacht und fanden ziemlich viele Linien, die dem *Be* (α -Modifikation nach Jaeger und Zanstra) nicht zugeschrieben werden konnten.

Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen (es müssen zahlreiche Aufnahmen mit *BeO* und verschiedenartig bearbeitetem *Be* gemacht werden), und wir werden darüber später berichten. An dieser Stelle sei erwähnt, daß wir auf den Aufnahmen nach der Rückstrahlmethode nur die Linien, welche bestimmt dem *Be* zugeschrieben werden konnten, indiziert haben. Von diesen Linien konnten wir genügend gut nur die Linien $(104)_{\alpha_1}$ und $(203)_\beta$ ausmessen. Die Resultate der Auswertung unserer Aufnahmen die in dem Temperaturintervall 18–454° C gemacht wurden, sind in der Tabelle II zusammengestellt. Die Linien auf den Aufnahmen, die bei höheren Temperaturen gemacht wurden, waren so schwach, daß keine zuverlässige Ausmessung durchgeführt werden konnte.

Tabelle II.
Gitterkonstanten des *Be* bei verschiedenen Temperaturen.

hkl	R in mm	$\sin^2 \theta$	Linien- kombinationen	a Å	c Å	c/a
1	2	3	4	5	6	7
1. 18° C						
104_{α_1}	58,76	0,895858	$104_{\alpha_1} 203_\beta$	2,2805	3,5745	
104_{α_1}	58,76	0,892118	$104_{\alpha_1} 203_\beta$	2,2811	3,5725	
203	58,35	0,834775	Mittel:	2,2808	3,5735	1,5668
2. 220° C						
104_{α_2}	58,76	0,893159	$104_{\alpha_2} 203_\beta$	2,2876	3,5788	
104_{α_1}	58,76	0,888232	$104_{\alpha_1} 203_\beta$	2,870	3,5801	
203_β	58,35	0,830411	Mittel:	2,2873	3,5795	1,5649
3. 320° C						
104_{α_2}	58,76	0,889492	$104_{\alpha_2} 203_\beta$	2,2918 (6)	3,5869	
104_{α_1}	58,76	0,885489	$104_{\alpha_1} 203_\beta$	2,2919 (5)	3,5855	
203_β	58,35	0,827667	Mittel:	2,2919	3,5862	1,5647
4. 454° C						
104_{α_2}	58,76	0,885842	$104_{\alpha_2} 203_\beta$	2,2969	3,5933	
104_{α_1}	58,76	0,881120	$104_{\alpha_1} 203_\beta$	2,2964	3,5943	
203_β	58,35	0,823868	Mittel:	2,2966	3,5938	1,5648

In der zweiten Kolonne der Tabelle bedeutet R den Abstand Film-Probe, wie er nach einer Korrektur für die Dicke der *Al*-Folie aus den

Al-Linien $\left(\begin{smallmatrix} 333 \\ 115 \end{smallmatrix}\right)_{a_2}$ $\left(\begin{smallmatrix} 333 \\ 115 \end{smallmatrix}\right)_{a_1}$ und $(224)_{a_2}$ $(224)_{a_1}$ für die verschiedenen Durchmesser der Debye-Linien berechnet wurde.

In der Kolonne 5 sind die Gitterkonstanten für je zwei Linienkombinationen (Kolonne 4) hingeschrieben. Die Größen c/a sind aus den experimentell erhaltenen Gitterkonstanten a und c berechnet.

Tabelle III. Gitterkonstanten des Be bei Zimmertemperatur von verschiedenen Forschern erhaltenen.

	a (Å)	c (Å)	c/a
Meier 1921 (15)	2,286	3,619	1,5831
McKeehan 1922 (7)	2,283	3,615	1,5834
Neuburger 1932 (14)	2,2680 (20°)	3,5942	1,5847
Owen, Pickup u. Roberts 1935 (9)	2,2812 (18°)	3,5780	1,5685
Unsere Resultate	2,2808 (18°)	3,5735	1,5668

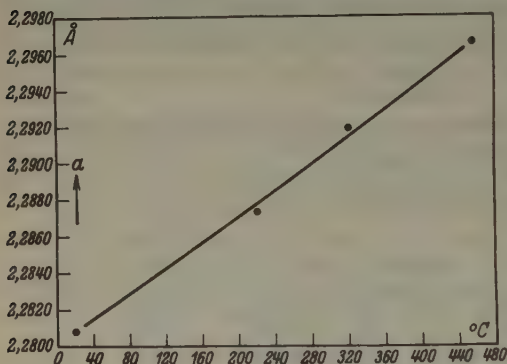


Fig. 1.

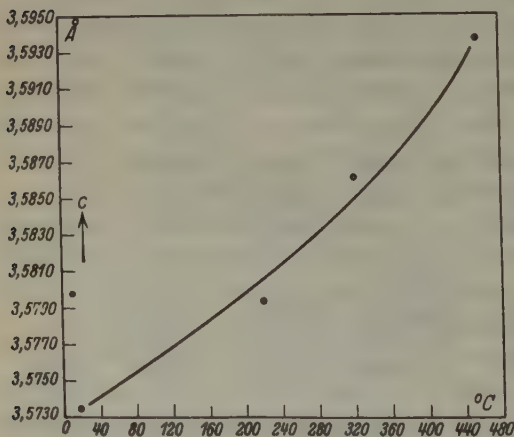


Fig. 2.

In der Tab. III sind zum Vergleich die Gitterkonstanten des Be, wie sie von den verschiedenen Forschern bei Zimmertemperatur bestimmt wurden, angeführt. Aus der Tabelle ersieht man, daß unsere Meßergebnisse den Resultaten von Owen, Pickup und Roberts (9) am nächsten liegen.

In Fig. 1 sind die Mittelwerte der Konstanten a bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen, in Fig. 2 dasselbe für die Konstante c . Wie man aus diesen Kurven ersieht, wächst c mit der Temperatur rascher als a .

Aus den Kurven der Fig. 1 und 2 wurden die Ausdehnungskoeffizienten α_{\perp} und α_{\parallel} berechnet. Dazu haben wir nicht die experi-

mentell erhaltenen Punkte benutzt, sondern die »verbesserten« Kurvenwerte.

Tabelle IV. Die berechneten Ausdehnungskoeffizienten des *Be* längs der Achsen a und c .

18—220° C	18—320° C	18—454° C
$\alpha_{ } = 1,04 \cdot 10^{-5}$	$\alpha_{ } = 1,10 \cdot 10^{-5}$	$\alpha_{ } = 1,31 \cdot 10^{-5}$
$\alpha_{\perp} = 1,50$	$\alpha_{\perp} = 1,54$	$\alpha_{\perp} = 1,57$

Die von Owen, Pickup und Roberts (9) benutzten

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_{||} = 1,11 \cdot 10^{-5} \\ \alpha_{\perp} = 1,40 \cdot 10^{-5} \end{array} \right\} \text{Temperaturintervall nicht angegeben.}$$

Diese Koeffizienten sind in der Tab. IV angegeben in der auch die Werte, welche Owen, Pickup und Roberts (9) bei ihrer Berechnung der Gitterkonstanten von *Be* benutzt haben, hingeschrieben sind. In der zitierten Arbeit sagen die genannten Forscher nichts darüber an, woher diese Koeffizienten stammen. Wir konnten in der Literatur nirgends einen Hinweis darauf finden, daß längs der Kristallachsen des *Be* diese Ausdehnungskoeffizienten bestimmt worden wären. Wenn wir den Volumenausdehnungskoeffizient $\beta = 2\alpha_{\perp} + \alpha_{||}$ berechnen, so erhalten wir für das Temperaturintervall 18—220°: $\beta = 4,04 \cdot 10^{-5}$ für 18—320°: $\beta = 4,18 \cdot 10^{-5}$ und für 18—454° C: $\beta = 4,45 \cdot 10^{-5}$. Daraus berechnen sich die mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten zu $\alpha = 1,35 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 1,39 \cdot 10^{-5}$ und $\alpha = 1,46 \cdot 10^{-5}$.

Die von Hidnert und Sweeny (1) auf makroskopischem Wege erhaltenen Daten, welche in der Tab. I angegeben sind, stimmen genügend gut mit unseren Resultaten für die Temperaturintervalle 18—320° C und 18—454° C überein.

Für den Temperaturbereich 18—220° fällt der von uns erhaltene Wert größer aus als der von den genannten Forschern gefundene.

Der von uns bestimmte Volumenausdehnungskoeffizient nimmt in dem Temperaturintervall 18—454° C linear mit der Temperaturerhöhung zu.

Sn. Die Methodik der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten von Zinn war dieselbe wie im Falle des *Be*. Hier aber konnte die Lötstelle des Thermoelements in die Probe hineingepreßt werden, so daß ein guter Kontakt gesichert war. Die Gitterkonstanten des Zinns wurden von uns bei den Temperaturen 23, 120 und 150° C bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle V zusammengestellt. Die

Berechnungen wurden mit den Reflexionen $(262)_a$ und $\left(343\right)_a$ durchgeführt.

Die aus den Kombinationen α_2 und α_1 erhaltenen Werte für die Konstanten a und c sind in den Kolonnen 2 und 3 der Tabelle V zu finden. Wenn man die Konstanten a und c als Funktionen der Temperatur in ein Koordinatensystem einträgt, so ergibt sich ein linearer Gang mit der Temperatur.

Einen gleichen, aber abnehmenden Gang, zeigt das Achsenverhältnis c/a . Es ergibt sich daraus, daß die Ausdehnungskoeffizienten α_{\perp} und α_{\parallel} im Temperaturintervall 23—150° konstant bleiben. Die aus den experimentell erhaltenen Werte der Gitterkonstanten a und c berechneten Werte der α sind in den Kolonnen 5 und 6 der Tabelle V angegeben. Von unseren Werten $\alpha_{\perp} = 4,66 \cdot 10^{-5}$ und $\alpha_{\parallel} = 2,22 \cdot 10^{-5}$ stimmt α_{\perp} nicht schlecht mit $\alpha_{\perp} = 4,58 \cdot 10^{-5}$, ein Wert, der von Gunji Shinoda (10) ebenfalls röntgenographisch erhalten wurde, überein. Für α_{\parallel} erhielt der genannte Forscher einen etwas höheren Wert als wir nämlich $\alpha_{\parallel} = 2,57 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle V.

Gitterkonstanten des Sn bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur C°	Aus den Linienkombinationen $(262)_{\alpha_2}$ und $\begin{pmatrix} 343 \\ 053 \end{pmatrix}_{\alpha_1, \alpha_1}$			Ausdehnungskoeffizient	
	$a \text{ \AA}$	$c \text{ \AA}$	c/a	α_{\perp}	α_{\parallel}
23°	5,8191	3,1741		23—120°	
	5,8186	3,1749	0,54554	$4,64 \cdot 10^{-5}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$
Mittel:	$5,8188 \pm 0,0003$	$3,1745 \pm 0,0004$			
120°	5,8447	3,1820		23—150°	
	5,8453	3,1808	0,54429	$4,67 \cdot 10^{-5}$	$2,18 \cdot 10^{-5}$
Mittel:	$5,8450 \pm 0,0003$	$3,1814 \pm 0,0006$			
150°	5,8530	3,1830		Mittelwerte:	
	5,8535	3,1835	0,54384	$4,66 \cdot 10^{-5}$	$2,22 \cdot 10^{-5}$
Mittel:	$5,8535 \pm 0,0003$	$3,1833 \pm 0,0003$			

888

Die bei Zimmertemperatur von uns gemessenen Werte der Gitterkonstanten $a = 5,8188 \text{ \AA}$ und $c = 3,1745 \text{ \AA}$ (23° C) stimmen genügend gut mit den von Stenzel und Weerts (11) bei ihren Präzisionsbestimmungen erhaltenen überein. Diese Autoren geben für $a = 5,8194 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ und $c = 3,1753 \pm 0,0009 \text{ \AA}$ an (20° C). Bei Zimmertemperatur erhielt Gunji Shinoda (10) $a = 5,824 \text{ \AA}$ und $c/a = 0,54151$.

Der aus α_{\perp} und α_{\parallel} berechnete Volumausdehnungskoeffizient β ist bei uns gleich $11,54 \cdot 10^{-5}$, der mittlere lineare Ausdehnungskoeffi-

zient $\alpha = 3,85 \cdot 10^{-5}$. Dieser letzte Wert ist bedeutend größer als $\alpha = 2,703 \cdot 10^{-5}$, welcher von Grüneisen (12) makroskopisch im Temperaturintervall 18—100° C bestimmt wurde.

Auch stimmt unser Volumenausdehnungskoeffizient $\beta = 11,54 \cdot 10^{-5}$ schlecht mit den Angaben von Uffelmann (13) im Temperaturintervall 80—190° C ($\beta = 6,85 \cdot 10^{-5}$ bis $\beta = 8,90 \cdot 10^{-5}$) überein.

Die Frage, worauf diese Diskrepanz zwischen den röntgenographisch von Gunji Shinoda und uns erhaltenen Werten und den makroskopisch von Grüneisen und Uffelmann gemessenen zurückzuführen ist, lassen wir hier offen.

Herrn W. A. Grischin danken wir für die Anfertigung des Heizofens und der Kamera und sonstige technische Hilfe.

Literatur.

1. Hidnert, P., and Sweeny, W. T., Bur. Stand. J. Res. **565** (1927) 533.
2. Kossolapow, G. F., und Trapesnikow, A. K., Z. Kristallogr. **91** (1935) 410.
3. Dies., Metallwirtsch. **14** (1935) 45.
4. Dies., Journ. Techn. Phys. (russisch) **5** (3) (1935) 407.
5. Neuburger, M. C., Gitterkonstanten 1933. Z. Kristallogr. **56**, 395, Nr. 5/6.
6. Inter. Crit. Tables und Owen, E. A., and Iball, Philos. Mag. **16** (1933) 113.
7. McKeehan, Proc. Nat. Acad. Sc. i. N. S. A. **8** (1922) 270.
8. Jaeger, F. M., and Zanstra, J. E., Proc. Akad. Amsterdam **36** (1933) 636.
9. Owen, F. A., Pickup, L., and Roberts, J., Z. Kristallogr. **91** (1935) 70.
10. Shinoda, Gunji, Metals and Alloys **5** (1934) 44.
11. Stenzel, W., und Weerts, J., Z. Kristallogr. **84** (1932) 20.
12. Grüneisen, E., Zit. nach Landolt-Boernstein, II. Ergzbnd. 1931, S. 1152.
13. Uffelmann, Zit. nach Landolt-Boernstein, II. Ergzbnd. 1931, S. 1152.
14. Neuburger, M. C., Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 285.
15. Meier, M., Dissertation, Göttingen 1921.

Moskau, Röntgenlaboratorium W.I.A.M.

Eingegangen den 15. Februar 1936.

Vergleichende röntgenographische und morphologische Untersuchung von Andalusit (AlO) $AlSiO_4$, Libethenit $(CuOH)CuPO_4$ und Adamin $(ZnOH)ZnAsO_4$.

Von H. Strunz in München, z. Zt. in Zürich.

Einleitung.

Auf Grund einiger Ähnlichkeiten zwischen Andalusit, Libethenit und Adamin, die ich bei einer Betrachtung von deren Metrik und chemischer Zusammensetzung feststellen konnte, erhielt ich den Eindruck, daß diese drei Mineralien isomorph sein könnten. Sollte sich dies bestätigen, so wäre hiermit ein weiterer Fall der Isomorphie einer Siliciumverbindung mit einem Phosphat und Arsenat gegeben. Die bisher bekannten Beispiele dieser Art sind folgende:

Zirkon—Xenotim, $ZrSiO_4$ — YPO_4 (L. Vegard)¹⁾

Granat—Berzeliit, $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ — $Ca_2NaMg_2As_3O_{12}$ (F. Machatschki)²⁾

Olivin— Li_3PO_4 , Isomorphie mit Füllung vakanter Gitterorte (F. Zambonini und F. Laves)³⁾

Olivin—Triphylin, Mg_2SiO_4 — $Li(Fe,Mn)PO_4$ (F. Zambonini⁴⁾; B. Gossner und H. Strunz⁵⁾)

Quarz— $AlAsO_4$ (F. Machatschki)⁶⁾

Quarz— $AlPO_4$ (H. F. Huttenlocher)⁷⁾

Datolith—Herderit, $(CaOH)BSiO_4$ — $(Ca(F,OH))BePO_4$ (H. Strunz)⁸⁾

Thortveitit—Magnesiumpyrophosphat, $(Sc,Y)_2Si_2O_7$ — $Mg_2P_2O_7$, mit geringen Abweichungen von der strengen Isomorphie (F. Machatschki)⁹⁾.

Trimerit—Beryllonit, $(Ca,Mn)BeSiO_4$ — $NaBePO_4$, die Beziehungen zwischen diesen beiden reichen jedoch nicht hin, um sie als isomorph bezeichnen zu dürfen (B. Goßner und J. Beßlein)¹⁰⁾.

Um feststellen zu können, ob es sich bei Andalusit, Libethenit und Adamin tatsächlich um einen Fall von Isomorphie handle, mußte für die genannten drei Mineralien eine vergleichende röntgenographische und morphologische Untersuchung durchgeführt werden. Für den röntgeno-

1) Phil. Mag. **33** (1917) 395. 2) Z. Kristallogr. **73** (1930) 123; **74** (1930) 230; Bubeck, W., und Machatschki, F., Z. Kristallogr. **90** (1935) 44.

3) Z. Kristallogr. **83** (1932) 26.

4) Rend. R. Acc. Linc. **31** I (1922) 295.

5) Z. Kristallogr. **83** (1932) 415.

6) Z. Kristallogr. **90** (1935) 314.

7) Z. Kristallogr. **90** (1935) 508.

8) Z. Kristallogr. **93** (1936) 146.

9) Fortschr. Min. etc. **20** (1936) 47.

10) Cbl. Mineral. etc. (A) **1934**, 144.

graphischen Teil dieses Vergleiches waren am Libethenit und Adamin zunächst Einzeluntersuchungen vorzunehmen, während hingegen für Andalusit die erforderlichen Daten bereits aus früheren Arbeiten¹⁾ bekannt sind. Der Vergleich von Andalusit mit Libethenit und Adamin ist im Absatz 2 (S. 66) ausgeführt.

1. Röntgenographische Untersuchung von Libethenit und Adamin.

Libethenit und Adamin sind bekanntlich einander isomorph. Beide kristallisieren sehr wahrscheinlich rhombisch holodrisch und besitzen in ihrer Metrik die für isomorphe Verbindungen vorauszusetzende Analogie.

Libethenit.

Zur röntgenographischen Untersuchung des Libethenit standen mir Kristalle von Liskard in Cornwall zur Verfügung. Sie waren schwarz, an den Kanten tiefgrün durchscheinend und zeigten die Kombination $\{110\} \cdot \{011\}$, Fig. 3a. Das spezifische Gewicht wurde nach der Schwebemethode mit Clericilösung bestimmt, $\sigma_{18^\circ} = 3,928$.

Für die Herstellung von Schwenkaufnahmen mußten die Flächen (100), (010) und (001) durch Anschleifen erzeugt werden. Auf diesen Schwenkaufnahmen wurden aus den Abständen zwischen den Reflexen 200, 400, 600, 020, 040, 060 und 002, 004 die Kantenlängen des Elementarkörpers berechnet, wobei sich folgende Werte ergaben:

$$a = 8,08 \text{ \AA} \qquad b = 8,43 \text{ \AA} \qquad c = 5,90 \text{ \AA};$$

$$a : b : c = 8,08 : 8,43 : 5,90 = 0,958^5 : 1 : 0,700.$$

Nach A. Schrauf²⁾ entsprechen die an Kristallen von Libethania gemessenen Winkel nur teilweise der rhombischen Symmetrie; den abweichenden Winkeln muß man entweder vizinale Formen mit sehr komplizierten Indizes zugrunde legen oder aber den Libethenit als monoklin betrachten. Schrauf neigt zu letzterer Ansicht und erklärt die der rhombischen Symmetrie entsprechenden Winkel damit, daß die Kristallflächen Partien enthalten, welche sich mit den entsprechenden Kristallflächen in Zwillingsstellung nach (100) und (001) befinden. Im Gegensatz zu dieser Auffassung kommt G. Melczer³⁾ durch Untersuchung sehr kleiner gut entwickelter Kristalle zu dem Ergebnis, daß Libethenit seinen Winkeln zufolge unzweifelhaft dem rhombischen System angehört, und zwar nach der Entwicklung seiner Flächen der holodrischen Klasse.

1) Mark, H. und Rosbaud, P., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 54 A (1926) 127; Taylor, W. H., Z. Kristallogr. 71 (1929) 205; Hey, J. S. und Taylor, W. H., Z. Kristallogr. 80 (1934) 428.

2) Z. Kristallogr. 4 (1880) 19.

3) Z. Kristallogr. 39 (1904) 288.

Mit diesem Resultat der von Melczer ausgeführten geometrischen Untersuchung steht auch das Ergebnis seiner Ätzversuche im Einklang. Melczer kommt zur Überzeugung, daß die von Schrauf als Zwillingspartien bezeichneten Flächenpartikel als Stellen hypoparalleler Fortwachsung betrachtet werden müssen. — Es ist hier zu erwähnen, daß ich bei der Herstellung der Schwenkaufnahmen ein sehr kleines Bündel aus dem Primärstrahl ausblenden mußte. Eine Drehaufnahme nach der Bademethode zeigte nämlich an Stelle je eines zu erwartenden Einzelreflexes eine Summe von mehreren, eng benachbarten Reflexen, von denen jeder einzelne einem Teilstück des Gesamtkristalles entsprechen mußte. Durch diese Beobachtung wird obige Auffassung von Melczer bestätigt, nach welcher die Libethenitkristalle aus einer größeren Zahl von hypoparallel orientierten Subindividuen bestehen. Ob diese Subindividuen in Wirklichkeit monoklin mit einem Winkel β von fast 90° sind, ist röntgenographisch nicht zu erkennen; es ist jedoch kein Grund zu finden, die Zugehörigkeit zum rhombischen System zu bezweifeln.

Bei einer Prüfung auf Piezoelektrizität mit Hilfe eines Giebe-Scheibe-Apparates konnte kein Effekt beobachtet werden. Hiermit wird die Zugehörigkeit zur holoadrischen Klasse bestätigt, es sei denn, daß dieser Effekt zu schwach ist, als daß er beobachtet werden könnte.

Auf den Schwenkaufnahmen waren außer den bereits oben angeführten Äquatorreflexen noch folgende Reflexe einwandfrei zu beobachten (die auf einer Pulveraufnahme bestimmten Reflexe enthält Tabelle I):

110, 120, 130, 140, 150, 160, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 310, 320, 410,
420, 510, 520, 610, 620;
011, 031, 051, 071, 013, 022, 042, 062;
101, 103, 202;
112, 114, 122, 124, 131, 141, 151, 132, 152, 242, 252, 212, 223, 224, 311,
411, 421, 511.

Aus dieser Reflexfolge ist ersichtlich, daß eine integrale Auslöschung nicht stattfindet und daß die Netzebenen der Zonen [100] und [010] nur bei gerader Indexsumme reflektieren. Auf Grund dieser Auslöschungsgesetze und auf Grund der Zugehörigkeit zur rhombisch holoadrischen Klasse besitzt Libethenit die Symmetrie der Raumgruppe $D_{2h}^{12}-Pnmm$ oder, bei Besetzung spezieller Punktlagen, $D_{2h}^{13}-Pnmm$ ($Pmnm$) oder D_{2h}^1-Pmmm . Die große Zahl von Ionen in der Elementarzelle (siehe unten) macht es jedoch sehr wahrscheinlich, daß Atome in allgemeiner Lage (oder in nicht zu spezieller Lage) vorkommen, so daß D_{2h}^{13} und D_{2h}^1 sehr wahrscheinlich nicht in Frage kommen.

Tabelle I.
Pulverdiagramm von Libethenit, CuK_{α} , Filmradius 57,2 mm.

Pulverdiagramm			Aus Daten der Schwenkdiagramme berechnet		
Nr. der Linie	Intensität	$\sin^2 \vartheta$	$\sin^2 \vartheta$	Indizes	Mittelwert der $\sin^2 \vartheta$
—	—	—	0,0090 ^a	100	—
—	—	—	0083	010	—
—	—	—	0170 ^a	001	—
1.	s. st.	0,0173	0174	110	—
2.	s. s. st.	0256	{ 0261 0253	{ 101 011	0,0257
3.	s. s. schw.	0346	{ 0343 0364 0332	{ 111 200 020	
4.	m.-st.	0432	{ 0423 0446	{ 120 210	0434 ^b
5.	s. st.	0696	{ 0695 (0681	{ 220 002)	
6.	s. s. st.	0855	{ 0855 0838 0865	{ 112 130 221	0853
7.	m.-schw.	0909	{ 0900 0917	{ 310 031	
8.	m. (breit)	1023	{ 1044 1013	{ 202 022	1028 ^b
9.	m.	1117	{ 1110 1127	{ 230 212	
10.	schw.	1377	1376	222	—
11.	s. schw.	1448	1453	400	—
12.	s. schw.	1533	{ 1536 1519	{ 410 132	1527 ^b
13.	m. (breit)	1622	{ 1622 1615	{ 103 013	
14.	m.-st.	2016	2009	042	—
15.	schw.-m.	2136	2134	402	—
16.	m.	2269	{ 2245 2279	{ 051 033	2262
17.	m.-st.	2375	2372	242	
18.	m.	2472	2466	422	—
19.	s. schw.	2533	2523	511	—
20.	m.	2718	2723	004	—

Die Zahl der Moleküle im Elementarkörper berechnet sich folgendermaßen:

$$z = \frac{V \times \sigma \times N}{M} = \frac{402 \times 10^{-24} \times 3,928 \times 0,606 \times 10^{24}}{239,2} = 3,99.$$

(V = Volumen des Elementarkörpers, σ = spez. Gew., N = Avogadro'sche Zahl, M = Molekulargewicht). Es sind also im Elementarkörper des Libethenit vier Moleküle von der Zusammensetzung $(\text{CuOH})\text{CuPO}_4$ enthalten.

Adamin.

Die röntgenographische Untersuchung von Adamin wurde an sehr kleinen, von Laurion in Griechenland stammenden Kristallen ausgeführt. Die Kristalle befanden sich in den Drusen von zelligem Galmei; sie waren grün und zeigten die Kombinationen $\{101\} \cdot \{120\}$, $\{101\} \cdot \{110\}$ und $\{101\} \cdot \{120\} \cdot \{110\}$, Fig. 1. Spezifisches Gewicht = 4,380 (nach der Schwebemethode mit Clericilösung bei 18° bestimmt).

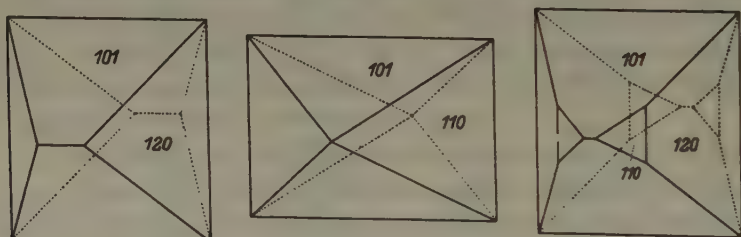


Fig. 1. Adamin von Laurion. (Vergr. 40mal.)

Für die Herstellung von Schwenkaufnahmen mußten an diesen Kristallen, ebenso wie oben bei Libethenit, die Flächen a , b und c durch Anschleifen erzeugt werden. Aus den Abständen von Äquatorreflexen berechneten sich für die Gitterkonstanten folgende Werte:

$$a = 8,32 \text{ \AA} \quad b = 8,54 \text{ \AA} \quad c = 6,08 \text{ \AA}$$

Das daraus abgeleitete Achsenverhältnis ist $a : b : c = 0,974 : 1 : 0,712$.

Die auf einer Pulveraufnahme beobachteten Reflexe sind in Tabelle II zusammengestellt (einen Ausschnitt von dieser Aufnahme zeigt Fig. 5c). Auf den Schwenkaufnahmen waren folgende Reflexe vorhanden:

200, 400, 020, 040, 002, 004;

110, 120, 130, 150, 160, 240, 230, 250, 260;

101, 103, 105, 301, 202, 402;

011, 031, 022, 042, 062;

112, 113, 131, 141, 151, 132, 212, 242, 252, 352, 224, 311, 411, 511, 522.

Aus dieser Reflexfolge ergeben sich die gleichen Auslöschungsgesetze wie bei Libethenit (siehe oben). Infolge der Zugehörigkeit zur rhombisch holodrischen Klasse und auf Grund der beobachteten Auslöschungsgesetze besitzt Adamin, ebenso wie Libethenit, am wahrscheinlichsten

die Symmetrie der Raumgruppe D_{2h}^{12} - $Pnnm$. Die Zugehörigkeit zur holoedrischen Klasse bestätigte sich durch das Fehlen eines piezoelektrischen Effektes.

Tabelle II.

Pulverdiagramm von Adamin, CuK_α , Filmradius 57,2 mm.

Pulverdiagramm			Aus Daten der Schwenkdiagramme berechnet		
Nr. der Linie	Intensität	$\sin^2 \theta$	$\sin^2 \theta$	Indizes	Mittelwert der $\sin^2 \theta$
—	—	—	0,0085 ⁵	100	—
—	—	—	0081 ³	010	—
—	—	—	0160 ¹	001	—
1.	st.	0,0166	0167	110	—
2.	s. st.	0245	{ 0246 0241	{ 101 011	{ 0,0243 ⁵
3.	st.	0328	{ 0327 0325	{ 111 020	{ 0326
4.	st.	0414 ⁵	{ 0411 0423	{ 120 210	{ 0417
5.	s. s. st.	0666	{ 0667 (0640	{ 220 002)	—
6.	s. s. st. (breit)	0823	{ 0807 0817 0827	{ 112) 130 221	{ 0822
7.	schw.	0896	0892	031	—
8.	s. s. st.	0982	{ 0982 0966 0977	{ 202 022 131	{ 0975
9.	m.	1074	{ 1074 1064	{ 230 212	{ 1069
10.	s. s. schw.	1467	1449	410	—
11.	schw.	1554	1546	141	—
12.	s. s. schw.	1736	1735	322	—
13.	s. schw. (breit)	1860	{ 1864 1852	{ 213 123	{ 1858
14.	m.	2147	2142	332	—
15.	s. st.	2302	2298	501	—
16.	m.	2612	2623	521	—
17.	m.	2691	{ 2669 2710	{ 440 342	{ 2690
18.	m.	3282	3269	260	—
19.	schw.	3451	3442	352	—
20.	m.	3608	3598	541	—
21.	schw.-m.	3641	3635	234	—

Es ist hier zu bemerken, daß es nach den Angaben von H. Ungemach¹⁾ bei Adamin Kristalle gibt, die (ebenso wie bei Libethenit) aus hypoparallel orientierten Subindividuen bestehen. Die von mir untersuchten Kristalle ergaben auf den Drehaufnahmen nach der Bademethode tatsächlich ähnliche, jedoch schwächer divergierende »Streureflexe« wie Libethenit. Es war aus diesem Grunde nicht möglich, die Drehaufnahmen für einen Intensitätenvergleich zu verwenden. Für die oben durchgeführte Berechnung der Gitterkonstanten hatte ich Schwenkaufnahmen mit sehr fein ausgeblendetem Primärstrahl hergestellt; auf diesen waren ziemlich scharfe, einheitliche Reflexe vorhanden.

Die Zahl der Moleküle im Elementarkörper berechnet sich nach der gleichen Formel wie oben bei Libethenit:

$$z = \frac{432 \times 10^{-24} \times 4,380 \times 0,606 \times 10^{24}}{286,7} = 4,0.$$

Es sind demnach im Elementarkörper des Adamin vier Moleküle $(\text{ZnOH})\text{ZnAsO}_4$ enthalten.

2. Vergleich von Andalusit mit Libethenit und Adamin.

Symmetrie und Gitterdimensionen. Andalusit, Libethenit und Adamin kristallisieren rhombisch holodrisch und besitzen in ihrem Gitter die Symmetrie der Raumgruppe $D_{2h}^{12} Pnnm$. Die Kantenlängen der Elementarkörper nehmen von Andalusit zu Libethenit und Adamin um mehr als 0,5 Å zu; diese Zunahme der absoluten Ausmaße betrifft jedoch alle drei Dimensionen, so daß die relativen Achsenlängen nur geringe Unterschiede aufweisen (vgl. Tabelle III). Die metrische Übereinstimmung zwischen Andalusit und Libethenit und zwischen Andalusit und Adamin ist demnach gleich gut wie diejenige zwischen Libethenit und Adamin, die ja bekanntlich isomorph sind.

Tabelle III. Gitterkonstanten und Achsenverhältnisse.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i> : <i>b</i> : <i>c</i>
Andalusit	7,76 Å	7,90 Å	5,56 Å ²⁾	0,9861 : 1 : 0,7024 (Des Cloizeaux) ³⁾
Libethenit	8,08 »	8,43 »	5,90 »	0,960 : 1 : 0,703 (G. Melzer) ⁴⁾
Adamin	8,32 »	8,54 »	6,08 »	0,9770 : 1 : 0,7124 (H. Ungemach) ⁵⁾

Kristallformen. Die Formen, welche für Andalusit, Libethenit und Adamin bisher bekannt geworden sind, sind in Tabelle IV enthalten⁶⁾.

1) Ungemach, H., Bull. Soc. Min. Fr. 44 (1921) 122.

2) Nach Taylor, W. H., loc. cit. 3) Nach Hintze, Handbuch d. Min.

4) Z. Kristallogr. 39 (1904) 288. 5) Bull. Soc. franç. Minéral. 44 (1921) 122.

6) Die gleiche Formentabelle für Andalusit befindet sich im Atlas der Kristallformen von V. Goldschmidt (1913), für Libethenit und Adamin im Handbuch der Mineralogie von C. Hintze (1933).

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß von den 16 Formen des Andalusit 10 Formen sowohl bei Libethenit als auch bei Adamin wiederzufinden sind. Es ist besonders bemerkenswert, daß die Zahl der Formen, die das Silikat und Phosphat und das Silikat und Arsenat gemeinsam haben gleich groß ist wie die Zahl der Formen, die dem Phosphat und Arsenat gemeinsam sind. Zwillinge sind für alle drei Mineralien unbekannt.

Tabelle IV. Die Kristallformen von Andalusit, Libethenit und Adamin.

Andalusit	Libethenit	Adamin	Andalusit	Libethenit	Adamin
001	001	001	<i>u</i> 032	—	—
010	010	010	<i>τ</i> 031	—	—
100	100	100	—	—	081
—	<i>l</i> 410	<i>k</i> 410	—	—	<i>h</i> 403
—	<i>δ</i> 310	—	—	—	102
<i>l</i> 210	<i>l</i> 210	<i>m</i> 210	—	—	<i>e</i> 205
—	—	<i>n</i> 530	—	—	203
<i>i</i> 320	<i>α</i> 320	320	—	—	<i>f</i> 506
—	<i>h</i> 540	—	—	—	<i>g</i> 607
—	<i>β</i> 650	—	<i>r</i> 101	<i>d</i> 101	<i>d</i> 101
<i>m</i> 410	<i>m</i> 410	<i>r</i> 410	<i>x</i> 112	—	—
—	—	<i>s</i> 350	<i>p</i> 111	<i>s</i> 111	<i>o</i> 111
<i>n</i> 120	—	<i>t</i> 120	<i>k</i> 121	<i>v</i> 121	<i>i</i> 121
—	—	250	—	—	<i>p</i> 123
—	—	140	—	—	212
<i>t</i> 013	—	013	—	—	311
<i>s</i> 011	<i>e</i> 011	<i>l</i> 011	—	—	412
<i>v</i> 054	—	—	—	—	421
—	—	053	—	—	231
			—	—	1. 10. 1

Habitus. Andalusit ist dicksäulig nach [001] bis isometrisch. Libethenit und Adamin können den gleichen Habitus aufweisen, Adamin ist jedoch häufiger nach [010] gestreckt. Eine Auswahl von Habitusbildern ist in den Figuren 2, 3 und 4 zusammengestellt. — Andalusit, Libethenit und Adamin sind pseudotetragonal nach [001], eine Tatsache, die aus den Achsenverhältnissen (siehe oben) und den Winkeln der Einheitsprismen dieser Zone zu erkennen ist:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Andalusit} & \angle (110) : (1\bar{1}0) = 89^\circ 12' \\
 \text{Libethenit} & \angle (110) : (1\bar{1}0) = 87^\circ 36\frac{1}{2}' \\
 \text{Adamin} & \angle (110) : (1\bar{1}0) = 88^\circ 40'.
 \end{array}$$

Der pseudotetragonale Charakter liegt jedoch nicht allein in den Gitterdimensionen begründet; denn für die annähernd tetragonale Ausbil-

dung vieler der in Betracht kommenden Kristallindividuen wirkt sicherlich auch die Gittersymmetrie mitbestimmend. Die Gitter dieser Mineralien sind durch folgende Symmetrieelemente gekennzeichnet, deren tetragonale Verteilung um die c -Achse ohne weiteres zu erkennen ist

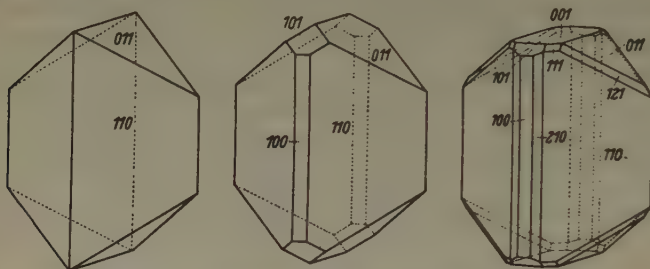


Fig. 2. Habitusbilder von Andalusit. Kristall *a*: Ascou bei Ariège (A. Lacroix); Kristall *b*: Fundort unbekannt (A. Schrauf); Kristall *c*: Delaware Cty. (Dana). Gezeichnet in Anlehnung an die Figuren 25, 18 und 20 im Atlas der Kristallformen von V. Goldschmidt.

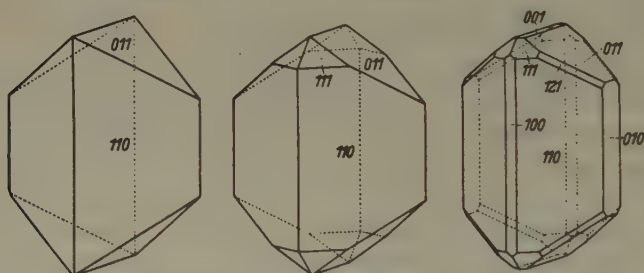
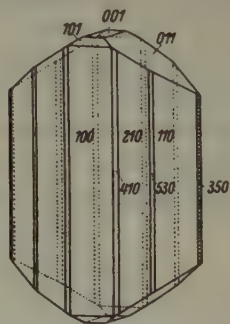


Fig. 3. Habitusbilder von Libethenit. Kristall *a*: Libethen (G. Melzer) und Cornwall (siehe S. 61); Kristall *b*: Libethen und Cornwall (z. B. Moß 1824); Kristall *c*: Libethen und Gunnis Lake (Dufrénoy). Die Figuren *b* und *c* sind gezeichnet in Anlehnung an die Figuren 1 und 7 im Atlas der Kristallformen von V. Goldschmidt.

(Koordinatenanfangspunkt ist der Schnittpunkt der digonalen Drehungsachse mit einer Gleitspiegelebene¹⁾):

Fig. 4. Adamin von Laurion. Gezeichnet nach einer Figur von H. Laspeyres²⁾; nach dessen Angaben treten die Formen $\{410\}$ und $\{350\}$ nur selten als ganz schmale und nur durch allgemeinen Lichtreflex bestimmbare Abstumpfungen auf.



1) Vgl. Niggli, P., Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. 1919.
2) Z. Kristallogr. 2 (1878) 147.

Spiegelebenen: $(001)_0$ $(001)_{\frac{1}{2}}$.

Gleitspiegelebenen: $(100)_{\frac{1}{2}}$ $(100)_{\frac{1}{2}}$ Gleitkomp. $b/2 + c/2$; $(010)_{\frac{1}{2}}$ $(010)_{\frac{1}{2}}$
Gleitkomp. $a/2 + c/2$.

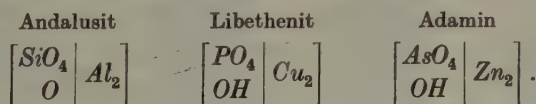
Digonale Drehungsachsen: $[001]_{00}$ $[001]_{\frac{1}{2}}$; $[001]_{\frac{1}{2}}$ $[001]_{\frac{1}{2}}$.

Digonale Schraubenachsen: $[100]_{\frac{1}{2}}$ $[100]_{\frac{1}{2}}$ $[100]_{\frac{1}{2}}$ $[100]_{\frac{1}{2}}$;
 $[010]_{\frac{1}{2}}$ $[010]_{\frac{1}{2}}$ $[010]_{\frac{1}{2}}$ $[010]_{\frac{1}{2}}$.

Daneben können die drei genannten Mineralien in morphologischer Hinsicht ziemlich große Unterschiede aufweisen. Diese Unterschiede brauchen jedoch nicht prinzipieller Natur zu sein, da sie innerhalb jeder einzelnen dieser drei Mineralarten ebenfalls vorkommen und demzufolge auf äußere Einflüsse — Bildungstemperatur, Lösungsgenossen usw. — zurückgeführt werden müssen.

Kohäsionseigenschaften. Hinsichtlich der Kohäsionseigenschaften zeigt Adamin gegenüber Libethenit und Andalusit ein stark abweichendes Verhalten. Andalusit spaltet sehr vollkommen nach (110) und unvollkommen oder kaum wahrnehmbar nach (100) und (010); Libethenit spaltet ebenfalls sehr unvollkommen nach (100) und (010). Bei Andalusit und Libethenit äußert sich demnach der pseudotetragonale Charakter auch in der Spaltbarkeit; Adamin hingegen spaltet nach (101), und zwar ziemlich gut.

Chemische Zusammensetzung. Die Zusammensetzung entspricht im allgemeinen gut den untenstehenden Formeln. Im Libethenit ist in einzelnen Fällen ein geringer Teil des P durch As vertreten. Im Adamin kann das Zn (teilweise in beträchtlicher Menge) durch Cu , (in geringerer Menge) durch Co vertreten werden. Viridin ist eine Abart des Andalusit, in welcher Al in größerer Menge durch dreiwertiges Mn und Fe vertreten wird. Die kristallochemischen Beziehungen zwischen den drei Mineralien lassen sich in den chemischen Formeln am besten durch folgende Schreibweise zum Ausdruck bringen:



Struktur. Es wäre nun wünschenswert, auch über die Kristallstrukturen der genannten Mineralien nähere Aussagen machen zu können. Die Struktur von Andalusit wurde durch W. H. Taylor¹⁾ bestimmt und durch J. S. Hey und Taylor²⁾ einer nochmaligen Prüfung unterzogen. Es hat sich dabei ergeben, daß die eine Hälfte der Al -Ionen gegen-

1) Taylor, W. H., loc. cit. 2) Hey, J. S., und Taylor, W. H., loc. cit.

über Sauerstoff die Koordinationszahl 6, die andere Hälfte wahrscheinlich die Koordinationszahl 5 hat; die Lage derjenigen O , welche Al in 5-Koordination umgeben, ließ sich nicht mit der erwünschten Sicherheit feststellen: Hey und Taylor halten geringe Änderungen der Parameter dieser Anionen für möglich. — Die zwischen Andalusit, Libethenit und Adamin bestehenden morphologischen, metrischen und chemischen Analogien machen es wahrscheinlich, daß die Strukturen dieser drei Mineralien einem gleichen Typus angehören — daß also Libethenit und Adamin im Typus des Andalusit kristallisieren. Selbstverständlich müßte dann im Libethenit und Adamin gegenüber Andalusit eine gewisse Änderung in der Sauerstoffkonstellation bestehen, da ja die Radien der in den drei Strukturen sich entsprechenden Metallionen ziemlich starke Unterschiede aufweisen ($Al^{3+} = 0,57 \text{ \AA}$, $Cu^{2+} = 0,80 \text{ \AA}$, $Zn^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$); auch die verschiedenen Kohäsionseigenschaften deuten auf eine gewisse Änderung der Struktur hin. Aber trotz der zu erwartenden Unterschiede ist nach dem Vorausgegangenen anzunehmen, daß die Hauptmerkmale der drei Strukturen die gleichen sein werden! Auf Grund dieser Annahme würden sich an Stelle von Al^{3+} der Andalusitstruktur im Libethenit und Adamin Cu^{2+} oder Zn^{2+} befinden, Silicium wäre gegen Phosphor oder Arsen vertauscht und der notwendig werdende Valenzausgleich wäre durch den Eintritt von Wasserstoff hergestellt. Die Andalusitstruktur besitzt im Elementarkörper vier Sauerstoffionen, welche nicht mit Si in Verbindung stehen. Die Stelle dieser vier O (O_A nach Taylor) würde im Libethenit und Adamin von den OH -Ionen eingenommen, so daß auf diese Weise die eine Hälfte der Cu - oder Zn -Ionen von $(4O + 2OH)$, die andere Hälfte von $(4O + 1OH)$ umgeben wäre; allerdings ist diese absolute Starrheit des Anionengerüsts aus den bereits erwähnten Gründen nicht zu erwarten, so daß für diejenige Hälfte der Metallionen mit der Koordinationszahl 5 eine Änderung der Sauerstoffkoordination nach einer höheren Symmetrie hin leicht möglich erscheint. — Im Viridin kennt man eine Abart des Andalusit, in der Al^{3+} großenteils durch die relativ größeren Ionen Mn^{3+} und Fe^{3+} vertreten ist. Man darf jedoch dieses Beispiel kaum zur Bekräftigung obiger Struktur analogie heranziehen, denn im Viridin werden wahrscheinlich vorzugsweise die Al -Ionen mit der Koordinationszahl 6 durch Mn^{3+} und Fe^{3+} vertreten und nicht diejenigen mit der Koordinationszahl 5. Eine Bestätigung der zu vermutenden Struktur analogie kann schließlich nur durch eine Untersuchung der Röntgenintensitäten erbracht werden. Zu einem Vergleich der Intensitäten konnten jedoch aus bereits erwähnten Gründen meine Drehdiagramme nicht verwendet werden; auch die Pulveraufnahmen

sind für eine Intensitätenbestimmung nur zum geringen Teil zu gebrauchen, da einer großen Anzahl von Linien mindestens zwei Indizes zuzuordnen sind (siehe Tabelle I und II). Das relative Streuvermögen der in den drei Kristallarten sich entsprechenden Ionen sei im folgenden z. B. für den Winkel 0° angegeben:

Andalusit

$Al^{3+} = 10$

$Si^{4+} = 10$

$O^{2-} = 10$

Libethenit

$Cu^{2+} = 27$

$P^{5+} = 10$

$O^{2-} = 10$

Adamin

$Zn^{2+} = 28$

$As^{5+} = 28$

$O^{2-} = 10$.

Der Unterschied im Verhältnis des Streuvermögens $Al:Si:O$ gegenüber $Cu:P:O$ oder $Zn:As:O$ ist ziemlich groß, so daß selbst bei vollkommener Struktur analogie wesentlich verschiedene Intensitäten analoger Reflexe zu erwarten wären. Die auf den Pulveraufnahmen (Fig. 5) zu beobachtenden Intensitäten zeigen zwar manche gegenseitige Übereinstimmung, es sind jedoch, wie zu erwarten, auch wesentliche Unterschiede vorhanden.

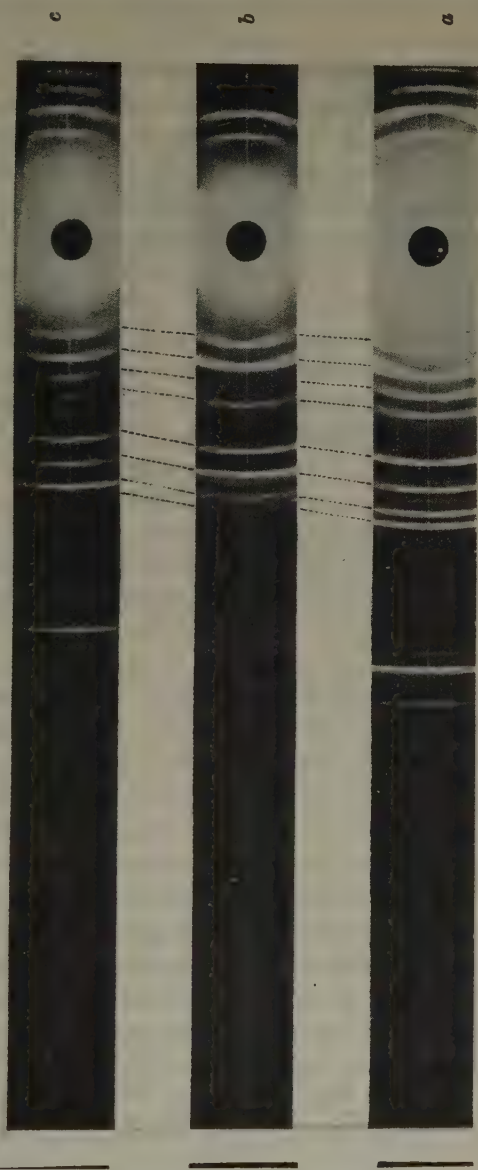


Fig. 5. Pulverdiagramme von Andalusit (a), Libethenit (b) und Adamin (c).

3. Mischkristalle, Isomorphie und Isotypie.

Die Frage der Bildung von Mischkristallen zwischen kristallographisch und chemisch analogen Silikaten und Phosphaten (oder Arsenaten) ist nicht einheitlich zu beantworten. Man kennt einerseits Silikate, in denen *Si* größtenteils durch *P* oder *As* vertreten wird, wie z. B. im Nagatelit, der nach F. Machatschki¹⁾ einen Phosphorerdenepidot darstellt. Andererseits kennt man aber auch Paare von kristallographisch eng verwandten Silikaten und Phosphaten, die auf gleicher Lagerstätte vorkommen und trotzdem kaum irgendwelche Mischkristalle gebildet haben. Als Beispiel hierfür sind besonders Zirkon und Xenotim zu nennen; nach W. C. Brögger²⁾ treten diese z. B. auf den norwegischen Pegmatitgängen so häufig in einer regelmäßigen Verwachsung auf, daß sie für diese Mineralien geradezu als charakteristisch zu bezeichnen sei. Da jedoch bei keiner mir bekannt gewordenen Zirkonanalyse ein Phosphorgehalt gefunden wurde, so scheint im Zirkon keine Neigung zur Aufnahme von *P* ins Kristallgebäude zu bestehen. Umgekehrt deuten einige Xenotimanalysen mit etwa 3% SiO_2 darauf hin, daß *Si* einen Teil des *P* im Xenotim vertreten kann; jedenfalls aber scheinen zwischen Zirkon und Xenotim Mischkristalle mit einem größeren Anteil der zweiten Komponente als 4% bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig zu sein. Das häufige Auftreten von Zirkonkriställchen in Xenotim ist vielleicht als Hinweis aufzufassen, daß bei höherer Temperatur Mischkristalle existierten, die sich dann bei tieferer Temperatur entmischt haben.

Soll man nun Kristallarten wie Zirkon und Xenotim als isomorph bezeichnen oder nicht? Beide haben stöchiometrisch analoge Zusammensetzung, ähnliche Struktur usw.; sie besitzen jedoch verschiedenwertige Anionen und Kationen und bilden Mischkristalle nur mit weniger als 4% der kleineren Komponente! F. Rinne hat rein kristallographische Verwandtschaft als Isotypie bezeichnet und die isotypen Mineralien den eigentlich isomorphen Mineralien (im Sinne von Mitscherlich) gegenübergestellt. Herr Professor Niggli machte mir den Vorschlag, aus Zweckmäßigkeitsgründen eine Trennung dieser Begriffe beizubehalten und nur diejenigen geometrisch und strukturell analogen Kristallarten als isomorph zu bezeichnen, welche engste chemische Verwandtschaft (im Sinne von Mitscherlich) aufweisen oder für die bei gewöhnlicher Temperatur Mischkristalle mit einem erheblichen Anteil der kleineren Komponente beständig sind. Auf Grund dieser Definition gehört der oben erwähnte Nagatelit zu einem Fall der Isomorphie eines Silikates mit einem

1) Machatschki, F., Cbl. Mineral., Geol., Paläont. A (1931) 343.

2) Brögger, W. C., Vid.-Selsk. Skrift., I. Math.-nat. Kl. Nr. 6 (1906) 123.

(im reinen Zustand unbekannten) Phosphat; bei Zirkon und Xenotim liegt jedoch eher ein Beispiel von Isotypie vor. — Zwischen Andalusit, Libethenit und Adamin sind keine Mischkristalle bekannt. Der Grund dafür ist nicht allein darin zu suchen, daß diese Mineralien nicht paragenetisch vorkommen; es wird schon wegen der Verschiedenheiten der absoluten Gitterdimensionen und der Ionenwertigkeiten eine Mischkristallbildung selbst gekoppelter Art kaum möglich sein. Andalusit, Libethenit und Adamin sind somit nicht isomorph, sondern isotyp. Auch die kürzlich von mir beschriebene Beziehung zwischen Datolith und Herderit¹⁾ ist in diesem Sinne nicht als Isomorphie, sondern solange keine Mischkristalle gefunden oder dargestellt werden können, als Isotypie zu bezeichnen. Zwischen den isomorphen und isotypen Silikaten und Phosphaten läßt sich eine dritte Gruppe (gewissermaßen als Übergangsgruppe) einschieben, in der Silicium nicht in einem beliebigen, sondern in einem festen stöchiometrischen Verhältnis durch Phosphor (und Arsen) »vertreten« wird. Es wäre dies eine Gruppe von Doppelsalzen; zu ihr würde Ardennit²⁾ gehören.

Zusammenfassung.

Für Libethenit und Adamin wurden die Gitterkonstanten, die Zahl der Ionen pro Elementarkörper und die Gittersymmetrie bestimmt.

Ein Vergleich von Libethenit und Adamin mit Andalusit ergibt, daß diese drei Mineralien in ihrer Metrik, Morphologie und im Gitterbau sehr enge Verwandtschaft aufweisen.

Eine Diskussion der Begriffe Isomorphie und Isotypie führt zu dem Ergebnis, daß die Verwandtschaft zwischen Andalusit und Libethenit und zwischen Andalusit und Adamin als Isotypie zu bezeichnen ist; der Begriff Isomorphie sollte mehr in seiner ursprünglichen Bedeutung Anwendung finden.

Herrn Professor P. Niggli danke ich ergebenst für seine Freundlichkeit, mir in seinem Institut einen Arbeitsplatz zur Verfügung zu stellen, und für die vielen Anregungen, die er mir zuteil werden ließ.

Mein Aufenthalt an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich wurde ermöglicht durch ein Stipendium aus der »Dr. C. Duisberg-Stiftung für das Auslandsstudium deutscher Studenten«. Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. C. Duisberg († 1935) gedenke ich in dankbarer Verehrung.

1) Z. Kristallogr. 98 (1936) 146. 2) Z. Kristallogr. 88 (1932) 415; 92 (1935) 402.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.

Eingegangen den 24. Februar 1936.

Über die Struktur des Adsorptionskomplexes der Tone.

Von R. H. J. Roborgh (Wageningen) und N. H. Kolkmeijer (Utrecht, Holland).

Man hat bis jetzt die Angriffsstelle des Ionenaustausches der Tonsubstanzen im Boden noch nicht feststellen können. Nachdem es schon früher wahrscheinlich gemacht wurde, daß dieser Austausch sich an der Oberfläche der kristallinen Substanzen (wie Montmorillonit) der Tone abspielt, hatte der eine von uns (R.) in seiner Doktordissertation auf Grund seiner Experimente die Meinung geäußert, daß speziell eine kolloidale Hydrolysehaut an der Kristalloberfläche für den Austausch verantwortlich sei. Das Resultat vorliegender Röntgenuntersuchung gibt neue Anhaltspunkte für diese Meinung.

Der eine von uns berichtete¹⁾ vor kurzem über die Gleichheit des Austauschvermögens der Tonsubstanzen ($< 2\mu$) bei einem Dutzend holländischer Tonböden, welche in Herkunft, Alter und Verwitterungszustand große Unterschiede aufwiesen. Da diese Austauschkapazität, wenn immer in gleicher Weise bestimmt, offenbar eine Funktion der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Adsorbens ist, wurde hieraus auf die Gleichheit der chemischen und physikalischen Struktur des für den Austausch maßgeblichen Teiles der Tonsubstanz dieser 12 verschiedenen Böden geschlossen. Schon Kappen, Sante Mattson²⁾ u. a. bewiesen, daß die chemische Zusammensetzung des Kolloids das Austauschvermögen beeinflusst. Sie fanden nämlich, daß dieses Vermögen bei bestimmten Adsorptionsverbindungen mit dem Verhältnis SiO_2/Al_2O_3 zunimmt³⁾. Mattson²⁾ zeigte noch, daß das gleiche der Fall ist bei natürlichen Tönen. Auch die physikalische Zusammensetzung des Kolloids übt einen Einfluß auf den Austauschvorgang. Und gerade dieser ist es, bei welchem das Tonkolloid einen wesentlichen Unterschied den kristallinen Zeolithen und den amorphen *Al-Fe-Si*-Gelen gegenüber zeigt. Cernescu⁴⁾ fand nämlich, daß diese drei Substrate sich »großen« Ionen (der Methyl-ammonium-Reihe) gegenüber in sehr verschiedener Weise verhalten; überdies fand er, daß während das Gleichgewicht zwischen der Tonsubstanz und dem umgebenden Elektrolyt sich innerhalb 5 Minuten einstellt, bei dem Zeolith- bzw. Permutitmaterial dafür

1) Roborgh, R. H. J., A Study on the Nature of Clay, Diss. Wageningen (1935).

2) Wiegner, G., Some Physico-Chemical Properties of Clays. J. Soc. chem. Ind. 50 (1934) 65 T.

3) Am Ende soll das Austauschvermögen wieder abnehmen, weil es für reines SiO_2 wiederum sehr gering ist.

4) Cernescu, N., Kationenaustausch und Struktur, Diss. Zürich 20 (1933).

92 bzw. 10 Tage erfordert werden. Nach ihm verläuft die Austauschreaktion beim Ton momentan und ist an der äußeren Oberfläche lokalisiert. Dagegen handelt es sich bei Zeolithen und Permutiten um eine langsame Diffusion des Elektrolyten in die Hohlräume und geht also die Gleichgewichtseinstellung langsamer vor sich. Gerade die schnelle Einstellung veranlaßte Way, van Bemmelen, Gedroiz, Wiegner¹⁾ und andere Forscher, an eine Oberflächenreaktion zu denken.

Auch die erwähnte Untersuchung des einen von uns zeigte, daß die ältere Auffassung, nach welcher die Tonsubstanz aus zeolithischem oder permutoidischem Material besteht, nicht aufrecht erhalten werden kann. Es zeigte sich nämlich, daß die Extraktion der Tonböden mit *HCl* nach der Methode von van Bemmelen²⁾ deren Austauschkapazität nur wenig verringerte und daß der Tongehalt ($< 2\mu$) dabei ziemlich unverändert blieb; wenn man dagegen einen Zeolith oder einen Permutit nach diesem Verfahren behandelt, löst derselbe sich praktisch quantitativ. Das Tonkolloid wird also von *HCl* viel weniger angegriffen als Zeolithe und Permutite.

Als dann Ross, Hendricks und Fry, Kelley, Dore und Brown, Schlunz, Marshall, Jacob, Hofmann und Loofmann³⁾ u. a. mittels der Röntgenanalyse bewiesen, daß die Tonfraktion hauptsächlich aus kristallinen Stoffen aufgebaut wird, war es deutlich, daß der Austausch sich an der Oberfläche der im Ton vorhandenen kristallinen Stoffen abspielt.

Dann ist es aber klar, daß man nun besser die Austauschkapazität pro Flächeneinheit der Tonfraktion anstatt pro Masseneinheit betrachtet, es sei denn, daß man für alle 12 genannten verschiedenen Tone die Oberfläche pro Masseneinheit gleich fände. Bei fortgesetzter Fraktionierung der Teile $< 2\mu$ dieser Tonböden⁴⁾ ergab sich tatsächlich, daß

1) Way, J. Thomas, J. Roy. Soc. **11** (1850) 313; **13** (1852) 123; **15** (1854) 491. Bemmelen, J. M. v., Landw. Versuchsstat. **21** (1878) 135; **23** (1879) 265; **35** (1888) 69; **37** (1890) 79, 347. Gedroiz, K. K., Die Lehre v. Adsorptionsvermögen der Böden 1929, S. 400, 408. Wiegner, G., Boden und Bodenbildung 1929.

2) 10 g Boden während 30 Minuten extrahieren bei 55° C mit 200 cm³ *HCl* Sp. G. 1.035.

3) Ross, C., Proc. 1st Int. Congr. Soil Sci. **1928**, 551; Hendricks, S., and Fry, W., Soil Sci. **29** (1930) 457; Kelley, P., Dore, W., and Brown, S., Soil Sci. **31** (1931) 25; Schlunz, E., Chemie der Erde **8** (1933) 167; Marshall, C. E., Z. Kristallogr. **90** (1935) 15; **91** (1935) 433; Jacob, A., Hofmann, U., und Loofmann, H., Trans. 3rd Int. Congr. Soil Sci., Oxford **1935**, 85; Byers, H. G., Ibid. **1935**, 76; Truog, E., und Drosdoff, M., Ibid. **1935**, 92.

4) Nach dem Verfahren von Olmstead, L., Alexander, L., and Middleton, H., U.S. Dept. Agr. Bull. **170** (1930).

die Verweilung der Fraktionen $< 1\frac{1}{2}\mu$, $< 1\mu$ und $< \frac{1}{2}\mu$ in Gewichtsprozenten der Gesamtfraktion $< 2\mu$ ausgedrückt, bei allen Böden dieselben Werte zeigte. Extrapolierend darf man also erwarten, daß die Oberfläche pro Masseneinheit der Fraktion $< 2\mu$ für diese holländischen Böden die gleiche ist. Dann müssen aber nach dem vorher Gesagten die Oberflächen der in der Tonfraktion vorhandenen kristallinen Stoffe chemisch und physikalisch übereinstimmen.

Man kann die Gleichheit der Zusammensetzung dieser Oberflächen auf zweierlei Weise erklären:

1. Die Tonsubstanz der verschiedenen Böden besteht aus einem Mineral oder aus einer Mischung derselben Mineralien in gleicher Menge.

2. Die Tonsubstanz der verschiedenen Böden besteht aus variablen Mischungen verschiedener Mineralien, aber die übereinstimmenden klimatologischen Faktoren bewirken die Entstehung chemisch und physikalisch übereinstimmender Hydrolyseprodukte, welche sich an der Oberfläche der im Ton vorhandenen Mineralien in Form einer dünnen Haut absetzen.

Bei der ersten Hypothese denkt man sich entweder den Ton aufgebaut aus einem — bzw. mehreren — aus dem Muttergestein entstandenen Mineralien, oder — und das ist nach der modernen Auffassung wahrscheinlicher — aus einem sekundären Mineral (bzw. einer Mischung von mehreren sekundären Mineralien), welches für den Austausch verantwortlich ist. So wären nach der Auffassung Byers¹⁾ die vorkommenden Rekristallisationsprodukte in der gemäßigten Zone Halloysit und Pyrophyllit, deren ersteres unter diesen Umständen das allein Stabile ist. Truog und Drosdorff¹⁾ dagegen denken an ein Tonmineral von der Zusammensetzung $R_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot xH_2O$, mit Beimischung von Gelen und den primären Mineralien Talk und Muskovit; Halloysit und Kaolinit, usw. erwarten sie dagegen nicht. Jacob, Hofmann und Loofmann¹⁾ untersuchten 21 Tonböden (darunter 8 holländische) mittels Röntgenanalyse. Sie fanden in allen Tonfraktionen ($< 2\mu$) Montmorillonit, Kaolinit, feinen Quarz und überdies in den europäischen Proben noch ein unbekanntes Tonmineral. Kam das letztere vor, dann ließ sich die Gegenwart des Montmorillonits nicht feststellen. Nach Behandlung der Proben mit HCl zeigten ihre Röntgendiagramme in vielen Fällen Kaolinit an, auch wenn derselbe in den ursprünglichen Tonfraktionen nicht vorgefunden war. Dies schreiben sie der Grundschwärzung der Diagramme der ursprünglichen Probe zu, welche die Interferenzen des Kaolinit überdeckt. In

1) Loc. cit. 3), S. 75.

den gesagten Proben kommt also noch ein sehr disperses Material vor, welches bei der *HCl*-Behandlung in Lösung geht. Darauf kommen wir noch zurück. Marshall¹⁾ untersuchte Tone aus Putnam, Rothamsted und Coalmeasures, daneben noch Bentonit auf ihre Brechungsexponenten, spezifischen Gewichte und Doppelbrechung. Er stellte dazu die Fraktionen $< 2 \mu$ bis 1μ , 1μ bis $500 \text{ m}\mu$, 500 bis $200 \text{ m}\mu$, 200 bis $100 \text{ m}\mu$, und $< 100 \text{ m}\mu$ dieser Tone her. Es ergab sich eine starke Variation im Mineralgehalt der Tonfraktionen. Er fand später, daß »minerals as yet not identified are present to a considerable extent«²⁾. In seiner neuesten Publikation³⁾ äußert er sich dahin, daß die Tonminerale Montmorillonit, Beidellit, somit einige Nontronite, welchen er die Austauscherscheinungen zuschreibt, zu einer isomorphen Reihe gehören. Dadurch ist es möglich, daß dieselben sich bei der Austauschreaktion übereinstimmend verhalten⁴⁾.

Diese Untersuchungen ergeben, daß man auch für die holländischen Tonfraktionen nicht erwarten darf, daß dieselben aus nur einem Mineral aufgebaut sind; andererseits darf man auch nicht annehmen, daß dieselben aus übereinstimmenden Mischungen von Mineralien zusammengesetzt sind, denn eine mineralogische Analyse der gröberen Fraktionen dieser Böden durch Edelman und van Baren⁵⁾ ergab, daß dieselben verschiedene Mischungen der von Edelman aufgefundenen petrologischen Provinzen bilden. Auch der eine von uns fand bei einer chemischen Analyse der Tonfraktionen ($< 2 \mu$) der 12 Böden sehr verschiedene chemische Zusammensetzungen⁶⁾.

Man wird daher schließen, daß die Hypothese 1 für die Erklärung der gleichen Oberflächenzusammensetzung der Tonminerale wohl sehr unwahrscheinlich ist; obwohl theoretisch die Möglichkeit offen bleibt, daß die Tonfraktion aus einer Mischung gleicher Zusammensetzung von bei der Austauschreaktion aktiven und inaktiven Mineralien besteht.

Dagegen erscheint die Hypothese 2 sehr plausibel. Nach ihr sollte die Tonfraktion aus verschiedenen Mineralien und einem klimatologisch bestimmten adsorptiven Hydrolyseprodukt bestehen.

1) Marshall, C. E., Trans 3rd. Int. Congr. Soil Sci., Oxford 1935, 88.

2) Derselbe, Z. Kristallogr. **90** (1935) 15.

3) Derselbe, Ibid. **91** (1935) 433.

4) Über die Bedeutung der Tonminerale für das Umtauschvermögen der Tonfraktion ist nur noch sehr wenig bekannt. Jacob, Hofmann und Loofmann finden es wahrscheinlich, daß in den Tonen, in welchen man Montmorillonit findet, das Umtauschvermögen pro $g < 2 \mu$ wenigstens 1 M.E. beträgt. Marshall teilt mit, daß man für diesen Wert bei Kaolinit, Dickit und Halloysit höchstens 0,1 M.E. findet. Der eine von uns hat (Loc. cit 1) für holländischen Ton ($< 2 \mu$) 0,53 M.E. pro g gefunden. 5) Loc. cit 1) S. 74, 116 und 101.

Diese Hypothese findet ihre Stütze in der in der Bodenkunde allgemein anerkannten Auffassung, daß der Boden eine Funktion des Klimas ist¹⁾. Es läßt sich denken, daß beim Angriff der Gitter der Silikate von verschiedenem Typus und verschiedener chemischer Zusammensetzung an deren Oberfläche ein Hydrolyseprodukt stabilisiert wird, das mit der Umgebung im Gleichgewicht steht. Und diese Umgebung, d. h. die Bodenlösung, ist wohl unter gleichen klimatologischen Verhältnissen gleichartig²⁾. Diejenigen Bestandteile dieser Lösung, welche bei der Bildung des stabilen Hydrolyseproduktes eine Rolle nicht spielen, werden von der Bodenlösung fortgeführt, bis schließlich die Zusammensetzung der Oberflächenschicht des Tonteilchens vollkommen durch die Art und Zusammensetzung der Bodenlösung, welche in direkter Berührung mit der Oberflächenschicht ist, bestimmt wird.

Wir haben Röntgenaufnahmen eines des in obengenannter Untersuchung³⁾ verwendeten Tons (»Ulsda«; $< 2\mu$) angefertigt zwecks Untersuchung des Baues der einheitlichen Hydrolysehaut und zwar sowohl vor als nach der Extraktion mit *HCl* nach van Bemmelen⁴⁾. Wir erwarteten, daß durch die Extraktion einige Interferenzen, diejenigen nämlich, welche von der Hydrolysehaut stammten, verschwinden würden. Die Aufnahmen vor und nach der Extraktion zeigten nun zwar keinen qualitativen Unterschied, aber die Linien nach der *HCl*-Extraktion waren deutlich schärfer und die Grundschwärzung war hier viel geringer als bei der nicht mit *HCl* behandelten Probe, d. h. die Extraktion mit *HCl* hat hoch disperses Material (*Al-Fe-Si*-Gele) entfernt. Die gleiche Erscheinung beobachteten auch Jacob, Hofmann und Loofmann. Es ist nun aber die Fraktion $< 2\mu$, welche die Quantität des *Al-Fe-Si*-Komplexes bestimmt, die aus den verschiedenen Tonböden bei der Extraktion mit *HCl* gelöst wird⁵⁾ und nachdem nun die Fraktionsverteilung vor und nach der *HCl*-Extraktion bei allen diesen Böden praktisch die gleiche ist, dürfen wir schließen, daß die Extraktion mit *HCl* nur die Oberflächenschichten der Tonpartikel löst. Diese *Al-Fe-Si*-Gele haben offenbar kein Gitter, welches sich mittels Röntgenanalyse aufdecken läßt und die Oberfläche der Tonsubstanz ist also hoch dispers⁶⁾. Wir wünschten

1) Zum erstenmal von Dokutschajeff 1877 ausgesprochen.

2) Daß die Hydrolyseprodukte sich bei der Verwitterung an der Oberfläche des Mineralteilchens anhäufen, wiesen schon A. S. Cushman, U.S. Dept. Agr. Bur. Chem. Bull. 92 (1905); A. S. Cushman and P. Hubbard, Dept. Agr. Off. Publ. Roads Bull. 28 (1907) nach.

3) Siehe Fußnote 1, S. 74. 4) Fußnote 2, S. 75.

5) Teilweise wird dieses Material das gleiche Gitter gehabt haben wie das nach der Extraktion mit *HCl* übrigbleibende.

auch den Gegenbeweis dieser Tatsache zu geben. Dazu haben wir während einiger Tage eine gewisse Menge des betreffenden Tons in einer Kugelmühle mit Porzellankugeln in alkalischer n. $(CH_3COO)_2Ca$ -Lösung von $p_H \pm 8,5$ rotiert¹⁾. Nach Cushman, Jenks u. a.²⁾ darf man erwarten, daß dabei eine größere Menge der Hydrolyseprodukte gebildet wird. Das Röntgendiagramm zeigte wiederum keinen qualitativen Unterschied dem des ursprünglichen Materials gegenüber. Nur waren die Interferenzen wiederum verschwommener. Tatsächlich hatte sich also mehr hoch disperses Material gebildet. Die Diagramme des mit HCl -behandelten, des ursprünglichen und des mit $(CH_3COO)_2Ca$ -Lösung rotierten Tons zeigten in der genannten Reihenfolge eine zunehmende Grundschrägung.

Schließlich haben wir denselben Ton im Hochvakuum³⁾ getrocknet. Wir hofften durch die Dehydratierung der stark hydratisierten *Al-Fe-Si*-Gele ein Zusammenballen derselben zu bewirken. Auch jetzt zeigte das Diagramm keine neuen Linien, doch wiederum waren die schon vorhandenen Linien viel schärfer da die Grundschrägung verschwunden war; was sich offenbar nur so erklären läßt, daß die ursprüngliche, von uns angenommene disperse Gelschicht, durch die Trocknung zerstört wurde. Es war uns leider noch nicht möglich, Näheres über die Struktur der Gelhaut in Erfahrung zu bringen, da dieselbe (an der Oberfläche des Tons) wegen ihrer fast amorphen Beschaffenheit, keine durch das Röntgendiagramm nachweisbare Struktur besitzt. Vielleicht wird uns hier ein Elektronenstrahlendiagramm weiter helfen. Wir hoffen bald in der Lage zu sein, dies zu prüfen.

1) Man hielt p_H während der Experimente auf etwa 8,5 (rosa Phenolphthalein gegenüber).

2) Cushman, A. S., Loc. cit. 2) S. 78; Jenks, L. E., J. phys. Chem. **33** (1929) 1933.

3) Mit Zwischenschaltung eines Feuchtigkeits- und Quecksilberdampffängers in flüssigem Sauerstoff.

Wageningen, Laboratorium voor bodemkunde en bemestingsleer
van de Landbouwhoogeschool.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium der Rijksuniversiteit.

Eingegangen am 23. Februar 1936.

Vereinfachte Berechnung der strukturellen Doppelbrechung.

Von A. Papapetrou in Athen.

Für die optische Anisotropie eines Kristallgitters, soweit sie von der anisotropen Anordnung der an sich als isotrop polarisierbar angenommenen Gitterbausteine herrührt, läßt sich folgende einfache Ableitung angeben. Dabei wird angenommen, daß diese Bausteine alle gleichartig sind und ein einfaches Translationsgitter bilden, dessen drei Grundverschiebungen a_1 , a_2 , a_3 senkrecht zueinander stehen. Wir beschränken uns auf Felder optischer Frequenz, welche eine Wellenlänge λ besitzen, die viel größer als die Längen a_i ist:

$$\lambda \gg a_i. \quad (1)$$

1. Sei O ein Gitterpunkt und Π_0 die Elementarzelle des Gitters, welche O als Mittelpunkt besitzt (Fig. 1). Das elektrische Feld \mathfrak{E} an einem Punkte innerhalb Π_0 kann in zwei Teile zerlegt werden. Der erste Teil \mathfrak{E}_0 ist das Feld des Dipols O , der zweite Teil \mathfrak{E}' das erregende Feld:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}'. \quad (2)$$

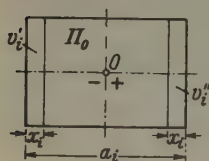


Fig. 1.

Der Mittelwert $\bar{\mathfrak{E}}$ von \mathfrak{E} innerhalb Π_0 ist das makroskopische Feld, oder der elektrische Vektor der Welle. Offenbar gilt:

$$\bar{\mathfrak{E}} = \bar{\mathfrak{E}}_0 + \bar{\mathfrak{E}}'. \quad (3)$$

2. Es ist leicht, den Mittelwert $\bar{\mathfrak{E}}_0$ zu berechnen. Es genügt Dipol-schwingungen nach einer der Hauptrichtungen des Gitters, z. B. parallel zu a_i zu betrachten. Wegen der Bedingung (1) ist \mathfrak{E}_0 im wesentlichen mit dem elektrostatischen Felde des Dipols O identisch. Sei p_i sein Moment zu einem bestimmten Zeitpunkt. Wir denken uns p_i durch zwei Ladungen $\pm q$ ersetzt, welche rechts und links von O in der sehr kleinen Entfernung $x_i/2$ liegen:

$$qx_i = p_i.$$

Das Feld \mathfrak{E}_{0i} ist die Summe der Felder dieser Ladungen:

$$\mathfrak{E}_{0i} = \mathfrak{E}_{+i} + \mathfrak{E}_{-i}.$$

Es wird also, wenn $v = a_1 a_2 a_3$ das Volumen von Π_0 :

$$\bar{\mathfrak{E}}_{0i} = 1/v \cdot \int_v \mathfrak{E}_{0i} dv = 1/v \cdot \int_v \mathfrak{E}_{+i} dv + 1/v \cdot \int_v \mathfrak{E}_{-i} dv.$$

Es folgt aber unmittelbar aus Fig. 1:

$$\int_v \mathfrak{E}_{+i} dv = \int_{v'_i} \mathfrak{E}_{+i} dv = \int_{v''_i} \mathfrak{E}_{-i} dv = \int_v \mathfrak{E}_{-i} dv.$$

Also:

$$\bar{\mathfrak{E}}_{0i} = 2/v \int_{v'_i} \mathfrak{E}_{+i} dv. \quad (4)$$

Die Integration des zweiten Gliedes läßt sich leicht ausführen. Es ergibt sich schließlich:

$$\bar{\mathfrak{E}}_{0i} = -1/v \cdot \Omega_i p_i, \quad (5)$$

wobei $\Omega_i/2$ den räumlichen Winkel bedeutet¹⁾, unter welchem jede der zu α_i senkrechten Flächen von Π_0 am Punkte O erscheint.

3. Dieses Ergebnis kann auch anders formuliert werden. Man schreibe statt (4):

$$\bar{\mathfrak{E}}_{0i} = 2/v \cdot \int_{S'_i} x_i \mathfrak{E}_{+i} dS_i = 1/v \cdot \int_{S'_i} x_i \mathfrak{E}_{+i} dS_i + 1/v \cdot \int_{S''_i} x_i \mathfrak{E}_{-i} dS_i,$$

S'_i und S''_i die links und rechts von O liegenden, zu α_i senkrechten Flächen von Π_0 . $\bar{\mathfrak{E}}_{0i}$ ist also mit dem Felde identisch, welches eine Flächendichte $-x_i q/v = -p_i/v$ auf S'_i und $+p_i/v$ auf S''_i an der Stelle O erzeugen. Daraus folgt, daß $\bar{\mathfrak{E}}_{0i}$ mit dem Felde identisch ist, welches am Punkte O entsteht, wenn das Moment p_i des Dipols O gleichmäßig innerhalb der Elementarzelle Π_0 verteilt wird. Andererseits sieht man gleich ein, daß es auch für den Mittelwert innerhalb Π_0 des Feldes eines anderen (also außerhalb Π_0 liegenden) Dipols genügt, das Moment dieses Dipols innerhalb der seiner Lage entsprechenden Elementarzelle zu verteilen²⁾. Es gilt also allgemein der Satz:

Der Mittelwert des Feldes eines Gitterpunktes M innerhalb einer Elementarzelle Π_0 ist mit dem Felde identisch, welches am Mittelpunkt von Π_0 entsteht, wenn das Moment des Dipols M innerhalb der dem Punkte M entsprechenden Elementarzelle gleichmäßig verteilt wird.

1) Der Vollwinkel ist dabei gleich 4π gesetzt.

2) Man kann jetzt nämlich für das Dipolfeld die Formel

$$\mathfrak{E} = \text{grad } [1/r^3 \cdot (\mathfrak{p}r)]$$

benutzen, da die Entfernung r des Aufpunktes vom Dipol immer von Null verschieden, also das Feld immer endlich ist. Es gilt also:

$$\bar{\mathfrak{E}} = 1/v \cdot \int_v \mathfrak{E} dv = 1/v \cdot \int_v \text{grad } [1/r^3 \cdot (\mathfrak{p}r)] dv.$$

Dann kann man aber auch schreiben:

$$\bar{\mathfrak{E}} = \int_v \text{grad } [1/r^3 \cdot (\mathfrak{p}/v \cdot r)] dv,$$

und dadurch ist unsere Behauptung bewiesen.

4. Für Dipolschwingungen parallel zu a_i nimmt (3) die Form an:

$$\bar{\mathcal{E}}_i = \bar{\mathcal{E}}_{0i} + \bar{\mathcal{E}}'_i.$$

Führt man in dieser Beziehung den Wert (5) von $\bar{\mathcal{E}}_{0i}$ ein, dann ergibt sich für den Mittelwert $\bar{\mathcal{E}}'_i$ des erregenden Feldes innerhalb Π_0 die Gleichung:

$$\bar{\mathcal{E}}'_i = \bar{\mathcal{E}}_i + 1/v \Omega_i p_i. \quad (6)$$

5. Wir werden vorläufig annehmen, daß es erlaubt ist, für die Bestimmung des Dipolmomentes p_i von O das mittlere Feld $\bar{\mathcal{E}}'_i$ zu benutzen:

$$p_i = \alpha \bar{\mathcal{E}}'_i. \quad (7)$$

Es folgt dann aus (6):

$$\frac{p_i}{v} = \frac{\alpha/v}{1 - \Omega_i \alpha/v} \bar{\mathcal{E}}_i. \quad (8)$$

p_i/v ist aber die mittlere Dipolmomentendichte und $\bar{\mathcal{E}}_i$ der elektrische Vektor der Welle. Man kann also aus (8) unmittelbar den Brechungsindex n_i des Gitters für Schwingungen parallel zu a_i ableiten:

$$\frac{n_i^2 - 1}{4\pi} = \frac{\alpha/v}{1 - \Omega_i \alpha/v}. \quad (9)$$

Benutzt man den bekannten Wert für einen Dipol mit Eigenfrequenz ω_0 :

$$\alpha = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2},$$

dann geht (9) in eine Dispersionsformel der üblichen Form über:

$$n_i^2 = 1 + 4\pi \frac{e^2/m v}{\omega_0^2 - \omega^2 - \Omega_i e^2/m v}, \quad (10)$$

während Elimination von α zwischen den verschiedenen Gleichungen (9) zur »strukturellen Doppelbrechung« führt:

$$\frac{1}{n_i^2 - 1} - \frac{1}{n_k^2 - 1} = \frac{\Omega_k - \Omega_i}{4\pi}. \quad (11)$$

6. Sei

$$a_1 > a_2 > a_3. \quad (12)$$

Dann ist offenbar:

$$\Omega_1 < \Omega_2 < \Omega_3. \quad (13)$$

Die drei Hauptbrechungsindizes stehen also für das einfache Translationsgitter nach (9) in der Reihenfolge:

$$n_1 < n_2 < n_3. \quad (14)$$

7. Wären die Gitterbausteine sehr klein gegenüber der Elementarzelle des Gitters, dann würde für das Dipolmoment p_i von O das erregende

Feld \mathcal{E}'_i an der Stelle O maßgebend sein. In diesem Fall würde also der Ansatz

$$p_i = \alpha \mathcal{E}'_i \quad (15)$$

streng gelten. Es wird im folgenden die Frage untersucht, wie sich die oben gefundenen Ergebnisse ändern, wenn man (7) durch (15) ersetzt¹⁾.

8. Nach dem in § 3 bewiesenen Satz ist \mathcal{E} das erregende Feld an der Stelle O , wenn jeder von den außerhalb Π_0 liegenden Dipolen gleichmäßig innerhalb der seiner Lage entsprechenden Elementarzelle verteilt wird. Es genügt also, um von \mathcal{E}' zu \mathcal{E} überzugehen, den durch diese Verteilung der Dipolmomente entstandenen Fehler zu berücksichtigen. Offenbar ist dieser Fehler bei Dipolen, die in großer Entfernung von O liegen, zu vernachlässigen. Man braucht also nur die zu O gewissermaßen benachbarten Dipole zu berücksichtigen, z. B. diejenigen, die innerhalb eines Parallelepipeds Π_N liegen, welches durch die zu a_i senkrechten Ebenen

$$X_i = \pm (N + \frac{1}{2})a_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

gebildet ist, wobei N eine genügend große ganze Zahl sein muß (in Fig. 2 ist Π_{N-2} gezeichnet).

Sei \mathcal{E}'_1 das Feld dieser Dipole an der Stelle O , $\bar{\mathcal{E}}'_1$ der Mittelwert des Feldes dieser Dipole innerhalb Π_0 . Die gesuchte Korrektur $\mathcal{E} - \mathcal{E}'$ ist:

$$\mathcal{E} - \mathcal{E}' = \mathcal{E}'_1 - \bar{\mathcal{E}}'_1,$$

so daß:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}' + \mathcal{E}'_1 - \bar{\mathcal{E}}'_1. \quad (16)$$

9. Bei der Bestimmung von \mathcal{E}'_1 und $\bar{\mathcal{E}}'_1$ werden wir uns nochmals auf die elektrostatischen Wirkungen der Dipole beschränken, was durch folgende nachträgliche Bemerkung gerechtfertigt werden kann: Mit wachsendem N konvergieren die Größen \mathcal{E}'_1 und $\bar{\mathcal{E}}'_1$ sehr schnell; infolgedessen kann man N so klein nehmen, daß

$$\lambda \gg (N + \frac{1}{2})a_i. \quad (17)$$

Aus dieser Beziehung folgt weiter, daß alle innerhalb Π_N liegenden Dipole praktisch gleiche Momente haben. Dann ist aber:

$$\bar{\mathcal{E}}'_1 = 0. \quad (18)$$

Denn es ist, z. B. für Polarisation parallel zu a_i , eine konstante Dipol-

1) Es sei aber bemerkt, daß auch (15) nicht streng gelten kann, da die Gitterbausteine keineswegs verschwindend klein gegenüber der Elementarzelle sind. Die Wirklichkeit wird wahrscheinlich zwischen (7) und (15) liegen.

momentdichte p_i/v in dem Raum zwischen Π_0 und Π_N gleichwertig mit einer abwechselnd positiven und negativen elektrischen Flächendichte p_i/v auf den vier zu a_i senkrechten Flächen von Π_0 und Π_N ; und das Feld dieser Ladungen an der Stelle O ist gleich Null, da Π_0 und Π_N geometrisch ähnlich sind, so daß an O alle diese Flächen unter denselben Winkel $\Omega_i/2$ erscheinen (vgl. Fig. 2). Gleichung (16) vereinfacht sich also zu:

$$\mathcal{E} = \overline{\mathcal{E}} + \mathcal{E}'_1. \quad (19)$$

10. Für ein kubisches Gitter

$$a_1 = a_2 = a_3 = a$$

kann man leicht beweisen, daß auch \mathcal{E}'_1 verschwindet¹⁾. Es folgt dann aus (19):

$$\mathcal{E} = \overline{\mathcal{E}}.$$

In diesem Fall sind also (7) und (15) einander gleichwertig. Bemerkt man ferner, daß

$$\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega_3 = 4\pi/3$$

ist, so folgt aus (6) die bekannte Formel:

$$\mathcal{E} = \overline{\mathcal{E}} + 4\pi/3 \cdot p/v.$$

11. Bei einem nichtkubischen aber orthogonalen Gitter ist \mathcal{E}'_1 im allgemeinen von Null verschieden. Ist das Dipolmoment p_i zu a_i parallel, dann folgt aus Symmetriegründen:

$$\mathcal{E}'_{1i} = \sigma_i p_i/v. \quad (20)$$

Führt man (20) und (6) in (19) ein, dann ergibt sich:

$$\mathcal{E}'_i = \overline{\mathcal{E}}_i + (\Omega_i + \sigma_i) p_i/v. \quad (21)$$

Es genügt also, um vom Ansatz (7) zu (15) überzugehen, in den verschiedenen Formeln Ω_i durch $\Omega_i + \sigma_i$ zu ersetzen.

Stehen die a_i in der Reihenfolge (12):

$$a_1 \gg a_2 \gg a_3,$$

dann gilt, wie man sich leicht überzeugt:

$$\sigma_1 \ll 0, \quad \sigma_3 \gg 0,$$

und allgemein:

$$\sigma_1 \ll \sigma_2 \ll \sigma_3. \quad (22)$$

1) Vgl. z. B. R. Becker, Theorie der Elektrizität II (Teubner 1933), S. 122. Dort sind die Dipole berücksichtigt, welche innerhalb einer Kugel um O liegen; die Methode ist aber auch für einen Würfel, in den jetzt das Parallelepiped Π_N übergeht, unmittelbar anwendbar.

Hiermit folgt wegen (13):

$$\Omega_1 + \sigma_1 \leq \Omega_2 + \sigma_2 \leq \Omega_3 + \sigma_3. \quad (23)$$

Bei Zugrundelegung des Ansatzes (15) bleibt also die Reihenfolge (14) erhalten.

12. Ist das Gitter von einem kubischen nur wenig verschieden:

$$a_i = a(1 + \varepsilon_i); \quad \varepsilon_i \ll 1, \quad (24)$$

dann ist es leicht möglich, σ_i zu berechnen. Die Rechnung gibt:

$$\sigma_1 = 3a^3 \cdot \sum \frac{x_0^4 - 3x_0^2 y_0^2}{(x_0^2 + y_0^2 + z_0^2)^{7/2}} \cdot (\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 2\varepsilon_1) \text{ usw.},$$

wobei (x_0, y_0, z_0) ein Gitterpunkt im »undeformierten« kubischen Gitter $a_1 = a_2 = a_3 = a$, und Σ Summation innerhalb des Parallelepipeds Π_N bedeutet. Für diese Summe findet man:

$$\sum \frac{x_0^4 - 3x_0^2 y_0^2}{(x_0^2 + y_0^2 + z_0^2)^{7/2}} \approx \frac{1,3}{a^3}$$

(welcher Wert im wesentlichen schon für $N = 1$ erreicht ist), so daß schließlich:

$$\sigma_1 \approx 3,9(\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 2\varepsilon_1). \quad (25)$$

Andererseits ist¹⁾:

$$\Omega_1 \approx 4\pi/3 + 2,3(\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 2\varepsilon_1). \quad (26)$$

Daraus folgt, in Übereinstimmung mit anderen Berechnungen²⁾:

$$\Omega_1 + \sigma_1 \approx 4\pi/3 + 6,2(\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 2\varepsilon_1). \quad (27)$$

Bei Benutzung von \mathcal{E}'_i nach (15) wird also die strukturelle Doppelbrechung (11) um den Faktor $6,2/2,3 \approx 2,7$ größer, als bei der Verwendung des Mittelwertes $\bar{\mathcal{E}}'_i$ zur Bestimmung der Polarisation (gemäß (7)).

Zusammenfassung. Bei einem orthogonalen Translationsgitter läßt sich der Mittelwert des erregenden Feldes innerhalb einer Elementarzelle allgemein berechnen. Ist das Gitter von einem kubischen nur wenig verschieden, dann wird daraus auch das erregende Feld an der Stelle eines Gitterpunktes bestimmt.

1) Nach den aus elementaren geometrischen Rechnungen folgenden Formeln:

$$\sin \frac{\Omega_1}{8} = \frac{a_3 a_3}{\sqrt{(a_1^2 + a_2^2)(a_1^2 + a_3^2)}}.$$

2) Vgl. Mueller, H., Physic. Rev. 47 (1935) 947.

Athen, im Februar 1936.

Eingegangen am 15. Februar 1936.

Errata

in the article from K. S. Sundararajan "Optical Studies on Organic Crystals. Part I", Z. Kristallogr. 93 (1936) 238—248:

- p. 243, Table I. Chrysene. The value of β^* should read $115^\circ.8$ instead of $115^\circ.8'$.
p. 243, Table I. Diphenyl. The value of θ should read $-15^\circ.3$ instead of $-25^\circ.3$.
p. 244, Table II. Diphenyl. The observed refractive index for a vibration should read 1.579 instead of 1.591 and the corresponding calculated value should read 1.581 instead of 1.593. The calculated value in the previous row should read 1.616 instead of 1.612.
p. 245, Table III. Phenanthrene. The value in the last column should read $49^\circ.7$ instead of $9^\circ.7$.
p. 245, Table III. Diphenyl. The value of ψ should read $20^\circ.6$ instead of $30^\circ.6$.
-

An Apparatus for Conveniently Taking Equi-Inclination Weissenberg Photographs.

By M. J. Buerger, Mineralogical Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts.

The enormous advantages which accrue from taking Weissenberg photographs by the equi-inclination beam ($\beta = \mu$) method has recently been emphasized by the writer¹). Primarily, it is possible to index the reflections appearing on such a photograph by merely sketching in the reciprocal lattice lines directly on the original negative with the aid of a standard equi-inclination net. In the purely crystallographic aspects of a crystal structure investigation, it is possible to dispense with indexing entirely; the centrosymmetrical crystal class, space lattice type, unit cell, and space group can be ascertained purely by the inspection of several appropriately chosen equi-inclination Weissenberg photographs²).

The ordinary Weissenberg apparatus is either not equipped with a beam collimating system adjustable for inclination with respect to the axis of crystal rotation, or the adjustment is possible at the extreme cost of requiring the entire apparatus to be realigned to the X-ray beam each time the beam angle is changed which, in general, occurs whenever a new photograph is taken. Quite apart from the difficulty of adapting the ordinary Weissenberg apparatus to equi-inclination beam technique, the several designs known to the writer have many inherent inconveniences, such as adjustments and releases placed in positions where they cannot be operated, films exposed to scattered direct radiation, etc. In designing the apparatus, described herewith, especially suitable for the equi-inclination beam technique, an effort was made to build into the instrument as many of the minor conveniences as possible.

General Design.

The general design appropriate for equi-inclination beam technique has already been indicated in diagrammatic fashion¹). The instrument based on this design and set up ready for use, is shown in Figure 1. A

1) Buerger, M. J., The Weissenberg reciprocal lattice projection and the technique of interpreting Weissenberg photographs: *Z. Kristallogr. (A)* 88 (1934) 356—380.

2) Buerger, M. J., The application of plane groups to the interpretation of Weissenberg photographs: *Z. Kristallogr. (A)* 91 (1935) 255—289.

notion of the size is given by the two linear scales which appear on the camera base and crystal spindle housing, respectively; both of these are divided into millimeter divisions, with labels every ten millimeters. The important features of the instrument are described below:

Of fundamental importance is the triple base construction. The lowest base is of wood. Its function is to provide a track on which the

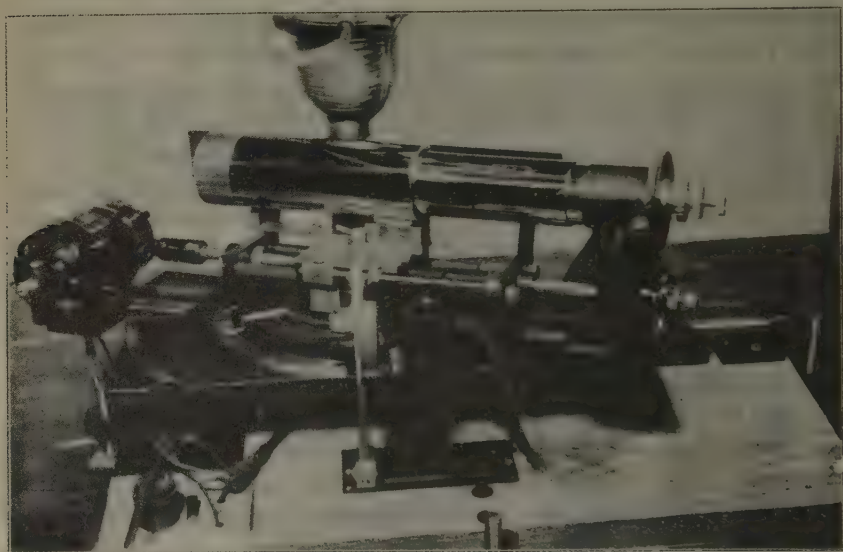


Fig. 1. Apparatus for taking equi-inclination photographs, in position ready for taking n -layer photograph.

rest of the instrument may be translated so as to bring the collimating system in and out of the X-ray beam. The normal operating position is shown in Figure 1. The position when the collimating system is out of the beam is illustrated in Figure 2. The latter figure shows the instrument stripped of most of the accessory apparatus normally removed when adjusting a crystal for a series of runs. (The accessory apparatus is shown in Figure 3.) It will be observed that this translation feature enables one to make final centering adjustments of the crystal by eye, allowing light to follow the same path followed by the X-ray beam during the run. When the adjustment is completed, the upper part of the instrument can be returned accurately to operating position and clamped. The "track" is actually a sleeve and shaft combined with plate and roller arrangement.

Since this Weissenberg apparatus is used in connection with a vertical X-ray tube, from which the X-ray beam is ordinarily taken at a slant of 7° to 12° from the horizontal, it is necessary to provide for adjustment of the collimating system to this slope. It is highly desirable to take this function away from the levelling screws, so it has been incorporated in the roller assembly. This permits adjustment of the slope of the entire

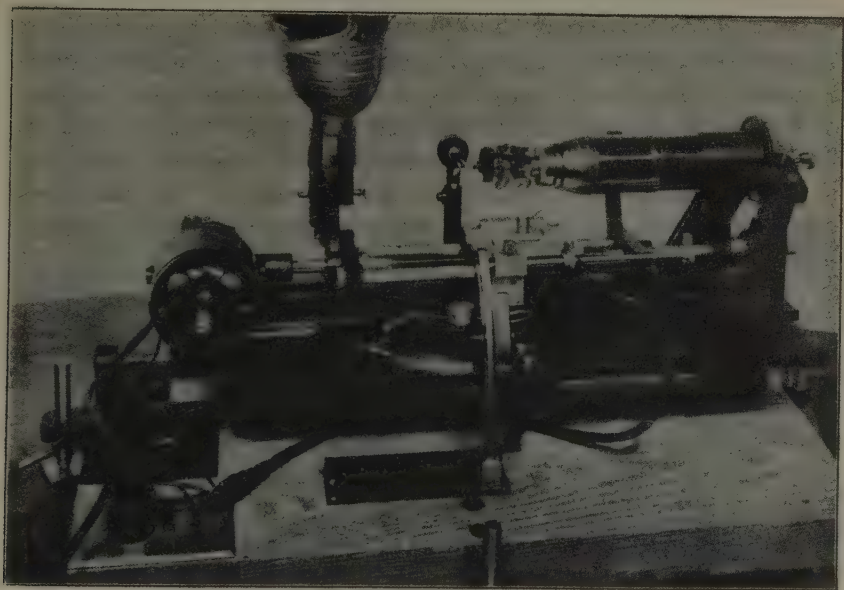


Fig. 2. Equi-inclination apparatus, with β set at zero, translated out of working position and stripped of accessories for adjustment of crystal.

upper part of the instrument so as to bring the collimating system rapidly and conveniently to the slope of the X-ray beam.

The second and third bases are iron castings with certain carefully machined sliding surfaces and bosses. The collimating system is an integral part of the second base. The crystal rotation and camera translation assemblies are doweled to the third, or upper base. The third base may be rotated about an axis, which is supported by the second base, such that the center of the crystal is left unmoved while the angle between the X-ray beam and the crystal rotation axis may be made to take any value from 90° to 60° , i. e., β may be varied from 0° to 30° (See page 96). The value β is indicated on a large circle in the middle

base. As the upper base rotates it is supported in all positions by sliding on the second base. This is arranged by having second and upper bases fitted with carefully machined, circular, working or sliding faces. When the third base is clamped at any desired inclination angle, β , therefore, the second and third bases make a very solid integral unit which is free from any unsteadiness; this makes a vibration-free support.

The arrangement of parts on the upper base can be well seen in the stripped instrument illustrated in Figure 2. The moving parts are driven by a reversing motor mounted in a position selected to reduce vibration as much as possible, i. e., almost over a working surface contact between second and third bases, and close to the sleeve-shaft translation support. The motor is mounted on bakelite and drives through a bakelite coupling so as to avoid metallic contact with the instrument. This precaution prevents a possible burnout of the motor in case of any sparking from the X-ray tube during times of temporarily erratic operation.

The Weissenberg translation of the cylindrical camera is accomplished by mounting the camera on a carriage which slides along two steel shafts. The carriage is driven by means of a half-nut and screw, the latter cut directly on the main drive-shaft.

The shaft is also coupled to the crystal rotation spindle through a pair of bevel gears and a worm. The coupling gives a 2° rotation of the crystal for each 1 mm. translation of the camera. An equi-inclination net has already been published for this coupling factor¹).

Reversal of the translation motion is effected by means of a reversing switch operated by the movement of the translation carriage. The switch itself is one of the standard toggle switches slightly modified.

Since the success of an instrument intended for routine service depends to a great extent on minor conveniences worked into the design, it seems desirable to describe some of the parts of this instrument in a certain amount of detail.

Pin-Hole System.

The system defining the X-ray beam consists of a tubular brass turning (Figure 3A) containing two lead disks, each perforated with a hole 1 mm. in diameter. The direct beam scattered by the last disk is prevented from reaching the film by means of a long, tapered, hollow brass cone. The dimensions of the metal parts are arranged so that all the high- θ reflections reach the camera without being screened by the

1) Buerger, M. J., The Weissenberg reciprocal lattice projection and the technique of interpreting Weissenberg photographs: *Z. Kristallogr. (A)* 88 (1934) 375.

pin-hole system. At the same time, the air scattering of the direct X-ray beam within the camera is cut down by extending the above-mentioned cone as far as possible toward the crystal.

The tubular turning containing the pin-hole system, just described, must be removed frequently in order to remove the layer line screen, change the crystal, etc. This is quickly effected by removing the nut, Figure 3B, and pulling the tube back out of its housing, into which it may be returned so as to exactly recover its original position. The housing is supported on an upright which can be easily adjusted so that the pin-hole axis is at right angles to the crystal rotation axis when the β adjustment reads zero, and so that it also includes the point of intersection of the β inclination axis and crystal rotation axis.



Fig. 3. Accessories for use with equi-inclination apparatus. A. Pinhole system. B. Pinhole system clamping nut. C. Adjusting crystal holder. D. Direct ray receiver for rotation photographs. E. Direct ray receiver and layer line screen for Weissenberg photographs. F. Auxiliary band for reducing the size of the layer line slit in E. G. Camera and adjustable mounting. H. Black paper film envelope. I. Removable wedge ring for holding film envelope in camera. J. Camera cap for shielding film from scattered radiation.

Adjusting Crystal Holder.

The crystal, stuck by means of shellac to a glass capillary which in turn is fastened to a short section of brass rod by means of piscein, is adjusted to exact orientation with the aid of an adjusting holder (Figure 3C) This consists of four sledges, adjustable by means of milled knobs, two adjusting for two translations at right angles, the other two adjusting for two angles whose planes are normal to one another. Correctly designed, the radii of the two arcs adjusting the two angles are equal to their

distances from the crystal. In this manner, the crystal, being at the center of the circles of each of the arc sledges, remains unmoved on tilting. This device, useful in many kinds of crystal structural investigations, has been a piece of standard equipment in Germany for many years. This adjusting holder must be of especially small dimensions to fit inside the Weissenberg layer line screen.

The base of the holder is arranged to fit interchangeably onto all devices in the laboratory using single crystals, i. e., Weissenberg apparatus, oscillating crystal apparatus, goniometers, etc. The adjustment of the crystal is carried out on a two-circle goniometer as described by Wyckoff¹), and when complete the adjusting holder together with its attached crystal is removed and replaced on the Weissenberg instrument. The pin-hole system is then returned to position and the crystal brought to the exact center of the beam by operating the translation screw on the crystal rotation device, (see beyond) and probably making very minor adjustments on the two translation screws on the adjusting holder itself. These adjustments are made with the instrument in the out-of-beam position shown in Figure 2, while looking through the pin-hole system at a well-illuminated white surface.

Crystal Rotation Spindle Assembly.

The crystal rotates on a spindle made up of three concentric parts. The outer part is merely the bearing, to which the driving gear is directly attached. The crystal may be rotated freely on a second spindle within this bearing spindle by loosening the largest, innermost knurled knob at the extreme right of the instrument. This enables the zero of crystal rotation to be set with any plane initially reflecting. The angular position of this spindle is indicated by a dial near the base of the crystal holder. A third spindle within the last one allows the crystal holder to be translated in the direction of the rotation axis. This crystal adjustment is effected by turning the middle knurled knob at the right of the instrument. This knob is a nut which acts against an internal spring. The smallest knob rotates the crystal after it has been freed from the bearing spindle by loosening the largest knob.

Screens.

The layer line screen, Figure 3E, slips over the crystal and its adjusting holder, and is held in place by a neat friction fit on two raised bands turned on the enlarged rotation bearing housing. When pushed home,

¹) Wyckoff, Ralph W. G., *The structure of crystals* 1931, 408.

the layer slit is automatically in position to permit recording the zero layer line on the film. It may be set for other layer lines with the aid of a millimeter scale engraved on the housing between the two bands and visible through a window in the layer line screen (Figure 1). A setting of 45 mm. beyond the zero layer line is permitted by the design. This is sufficient for recording even a layer line appearing on the very top of a rotation film using the normal beam ($\beta = 0$) method. The full extent of the scale is not required by the equi-inclination method (figure 5).

The layer line slit is 3 mm. wide but may be reduced by use of an auxilliary band, Figure 3F, for crystals whose identity period along the axis of rotation is too great (about 10 Å and over) to permit isolation by this slit width. The slit is arranged to permit recording at maximum angles as well as at extremely small angles, φ .

The direct beam is caught on a piece of lead in the bottom of a slot in a brass wedge. The wings of this hollow wedge prevent the radiation scattered by the lead from reaching any part of the film through the layer line slit. The slot form of the direct ray receiver permits the lead to receive the direct beam no matter what the crystal inclination angle, β . The entire hollow wedge slides along a slit in the layer line screen parallel with the crystal axis and may be clamped in any desired position by a small screw. This part of the assembly is seen near the top of Figure 3E.

The receiver for the direct beam when taking ordinary rotation photographs is shown in Figure 3D. In this case the receiver proper is a small hollow brass cone with lead at the bottom of the hole. It is supported in the same manner as the layer line screen.

Camera.

The film, contained within a black paper envelope (Figure 3H), is supported against the inside of a brass cylinder (Figure 3G). This method of camera construction has several advantages for the present purpose: It allows the recording of the maximum possible values of φ . For zero layer lines, $\varphi = 2\theta$, which means that the maximum number of orders of reflection are recorded, a great advantage in crystal structure analysis, where the accuracy of parameter fixing usually depends on the number of orders available. This camera type also is partially self screening against stray radiation, for the film is *inside* of a metal cylinder. The camera is slotted sufficiently to receive the pin-hole assembly. The film is held by two wedge rings. The partial ring, necessary in the slotted end of the tube, is permanently attached there; the other one is removable, Figure 3I.

The camera cylinder may be adjusted for parallelism and concentricity with the crystal rotation axis by loosening four screws in its supports. This allows two translation and two slight rotation movements of the cylinder with respect to the camera carriage.

The camera is further shielded from scattered stray radiation by two means: The end of the camera is capped with a brass cup, Figure 3J, which prevents stray radiation from entering the open end of the camera. The greatest source of stray radiation, namely, the open slit in the camera which permits entry of the pin-hole system and which faces the X-ray tube, is shielded by means of a long brass-cased lead strip shown protruding beyond the left end of the camera in figure 1. This is supported on two upright fingers, one of which can be seen just in front of the X-ray tube window in Figure 2. The fingers are attached to the upper base and rotate with it when β is set, thus keeping the lead strip always parallel to the camera. As the upper base rotates, the pin-hole tube pushes the lead strip along its support fingers. With these several screening precautions, no fogging is experienced with copper or softer radiation with any exposures (up to 80 hours have been tested) but with the harder molybdenum radiation, it is advisable to put additional lead sheets between X-ray tube and instrument for the longer exposures.

The camera has an effective diameter of 57.26 mm. This is a very convenient diameter for several reasons: It is about the smallest diameter which will house a crystal adjusting holder of size not too small to be inconvenient or lack rugged characteristics. This camera diameter is not too small to make the interpretation of the photographs difficult or ambiguous; larger diameters unduly increase exposures. The particular figure of 57.26 mm. is set by the fact that this diameter makes 4 mm. ξ_{11} on the film correspond to a φ angle of 2° . An equi-inclination net has already been published for this camera diameter and suitable coupling factor. The camera takes a $5 \times 6\frac{1}{2}$ inch film, which is conveniently prepared by trimming one end of a standard 5×7 inch X-ray film.

In order to permit the camera to record reflections so that ω starts at the same point on each film, regardless of which layer line is being analyzed, a millimeter scale is provided at the camera base (seen in Figure 1). This allows the camera to be moved forward by an amount equal to the distance from the zero layer line to the layer line being analyzed.

Camera Carriage.

The dovetail base of the camera clamps to the carriage by means of a short lever operating from the near side of the carriage. A lever,

also in the same region, releases the carriage from translation by disengaging the half nut from the drive screw. The released position is maintained during the taking of pure rotation photographs and also while adjusting the position of the camera to the desired translation zero.

The carriage bears the trip fingers which operate the reversing switch. These can be set for any total ω range up to about 200° , the maximum which can be recorded without considerably increasing the size of the entire apparatus.

The carriage has been designed to carry the camera as nearly as physically possible over the shaft tracks in order to reduce friction and possible vibration. The shaft mounts and carriage shaft sleeves are carefully bored together. When properly made, this gives an excellent translation device free from lost motion. The method of driving by means of a screw of reasonably small pitch (1 mm.) gives the most uniform of any of the several possible Weissenberg translation drives.

Adjustments, Releases, etc.

The primary alignments of several important geometrical features are permanently built into the instrument by exact machining and fitting. Thus, the camera translation and crystal rotation, exactly machined to parallelism with the base, are adjusted to mutual parallelism during assembling by clamping, indicating and doweling. The β inclination axis is then bored to intersect the crystal rotation axis.

As already indicated, the pin-hole system is adjusted after assembly. The camera is adjusted to parallelism and concentricity with the crystal rotation axis by the instrument maker with the aid of a template fitting both camera and crystal rotation bearing. Housing for the small shaft which couples crystal rotation spindle to the drive shaft is arranged so that the gearing clearance may be adjusted without disturbing the correct positions of the gears.

It will be noted that all releases, operating adjustments, clamps, scales, etc. are located conveniently for use during routine operation of the apparatus.

Inclination and Screen Setting.

From Figure 2 of reference 1 it can be seen that the proper inclination angle, β , for equi-inclination beam technique is given by:

$$\beta = \sin^{-1}(\zeta/2) \quad (1)$$

where ζ is the coordinate, parallel to the rotation axis, of the layer of the reciprocal lattice under examination, and equal to

the product of the layer number, n , and the reciprocal lattice identity period parallel to the rotation axis.

The maximum possible value of ζ which can be explored by the normal beam technique is 1. Using the equi-inclination technique, however, it is possible to explore to ζ values of 2. This corresponds with an upper limit of 90° for β . Mechanical difficulties prevent the attaining of this maximum limit without increasing the length of the pin-hole system so much as to require greatly increased exposures. The practical upper limit of β is indicated below.

It is often convenient to set the inclination angle, β , directly from the height, y , from the zero layer line, of the layer line under examination, as measured on a pure rotation film. Figure 8 of reference 1 indicates that under these conditions,

$$\sin \mu_{\perp} = \zeta \quad (2)$$

where μ_{\perp} is the complement of the interior angle of the cone of diffracted rays which forms the layer line under examination

and that:

$$\mu_{\perp} = \tan^{-1}(y/r_F) \quad (3)$$

Substituting in (4) the value ζ indicated by (2) gives,

$$\beta = \sin^{-1} \frac{\sin \mu_{\perp}}{2} \quad (4)$$

This can be expressed in terms of film constants by substituting the value of μ_{\perp} given by (3):

$$\beta = \sin^{-1} \frac{\sin \tan^{-1}(y/r_F)}{2} \quad (5)$$

The maximum possible value of y is ∞ . This value is for an infinitely long cylindrical camera, and requires a β setting of 30° . In an ordinary Weissenberg type camera, however, y cannot possibly exceed the length of the film cylinder, which is set by the translation corresponding to the maximum value of ω desired. This is about 200° ¹⁾, corresponding to 400 mm. translation in the camera described here. In standard rotating crystal practice, in which the zero layer line is recorded along the center of the film, the upper limit of y is half this, or about 50 mm., which calls for an ordinary maximum value of β in the region of 25° — 26° .

The appropriate layer line screen, scale setting, s , corresponding with this inclination angle is given by:

$$s = r_s \tan \beta \quad (6)$$

where r_s is the effective radius of the layer line screen (the mean of its internal and external diameters).

1) Buerger, M. J., The application of plane groups to the interpretation of Weissenberg photographs: *Z. Kristallogr. (A)* **91** (1935) 260.

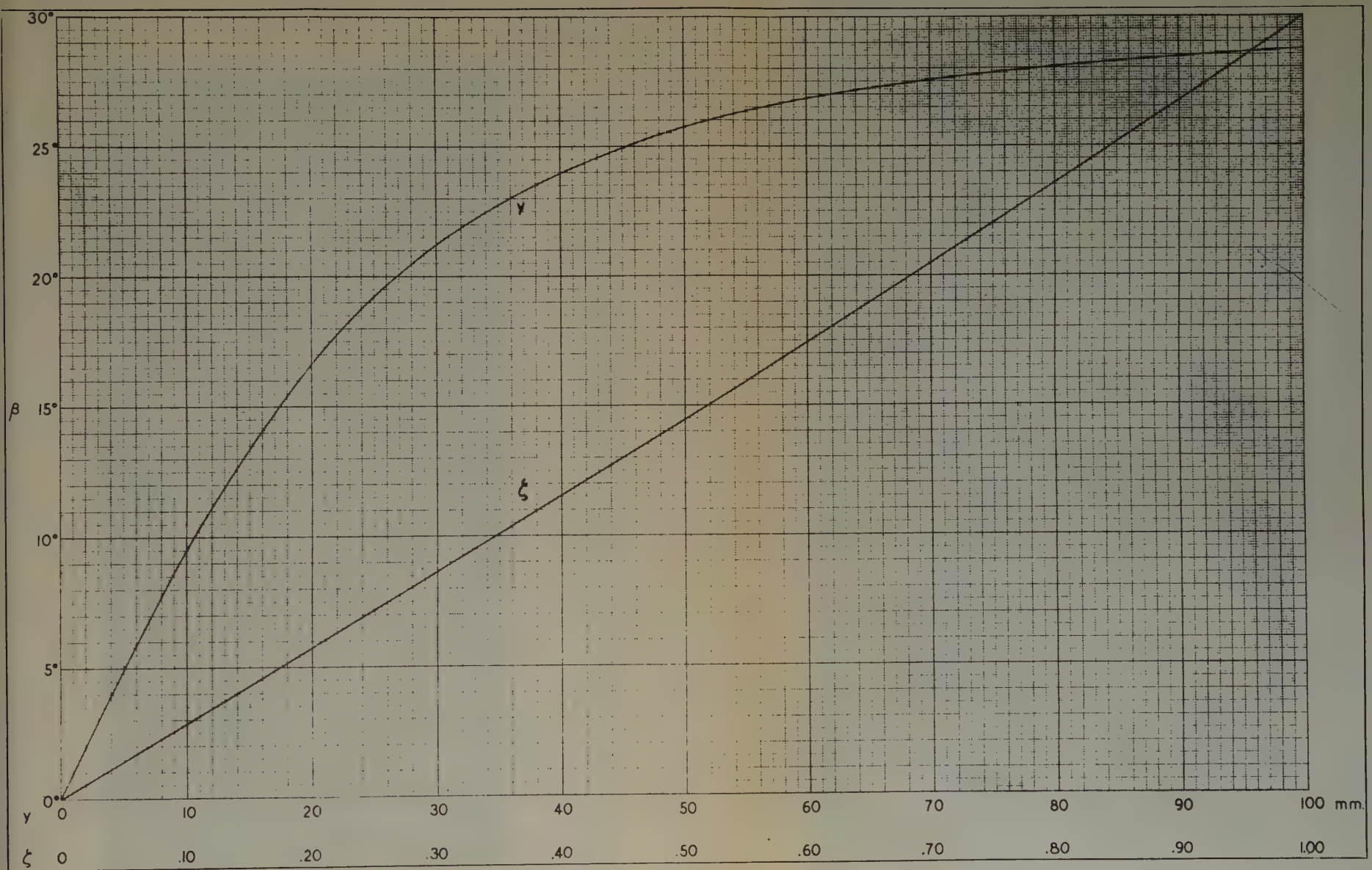


Fig. 4. The variation of the equi-inclination angle setting, β , with the ζ coordinate of the reciprocal lattice and also its variation with the y film coordinate of the layer line for a camera 57.26 mm diameter ($1 \text{ mm } \xi_W = 2^\circ \varphi$).

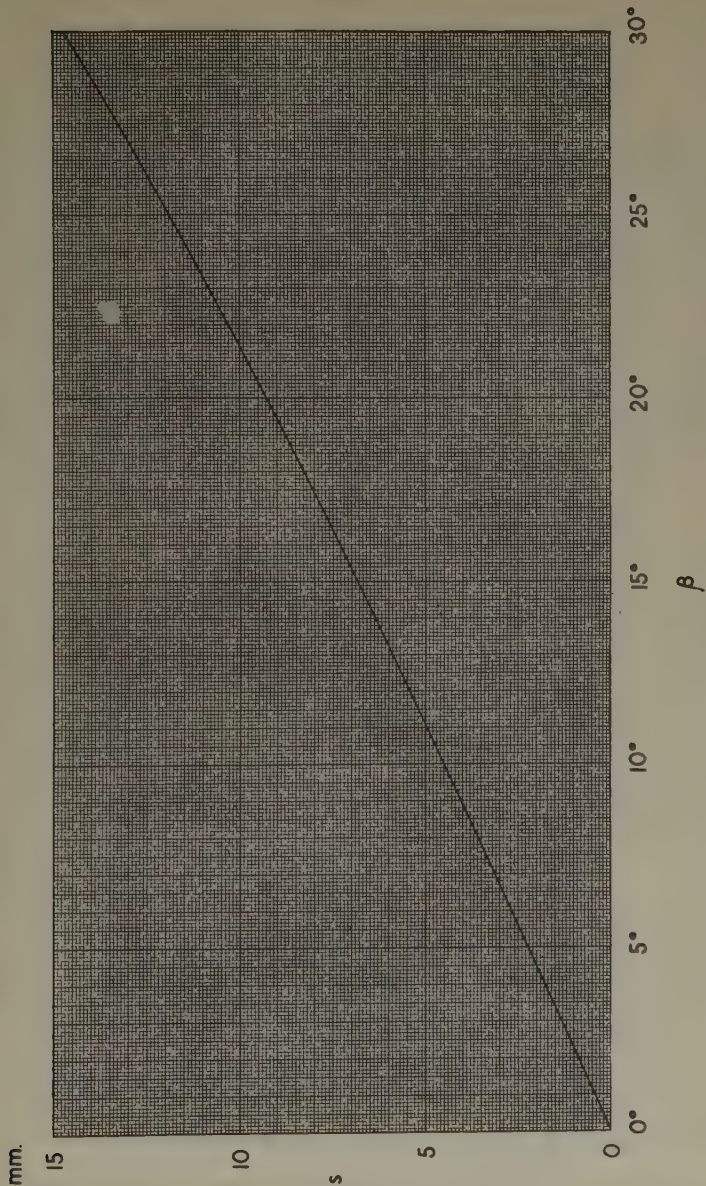


Fig. 5. The variation of the layer line screen setting, s , with the equi-inclination angle, β , for the effective screen diameter of 54 mm.

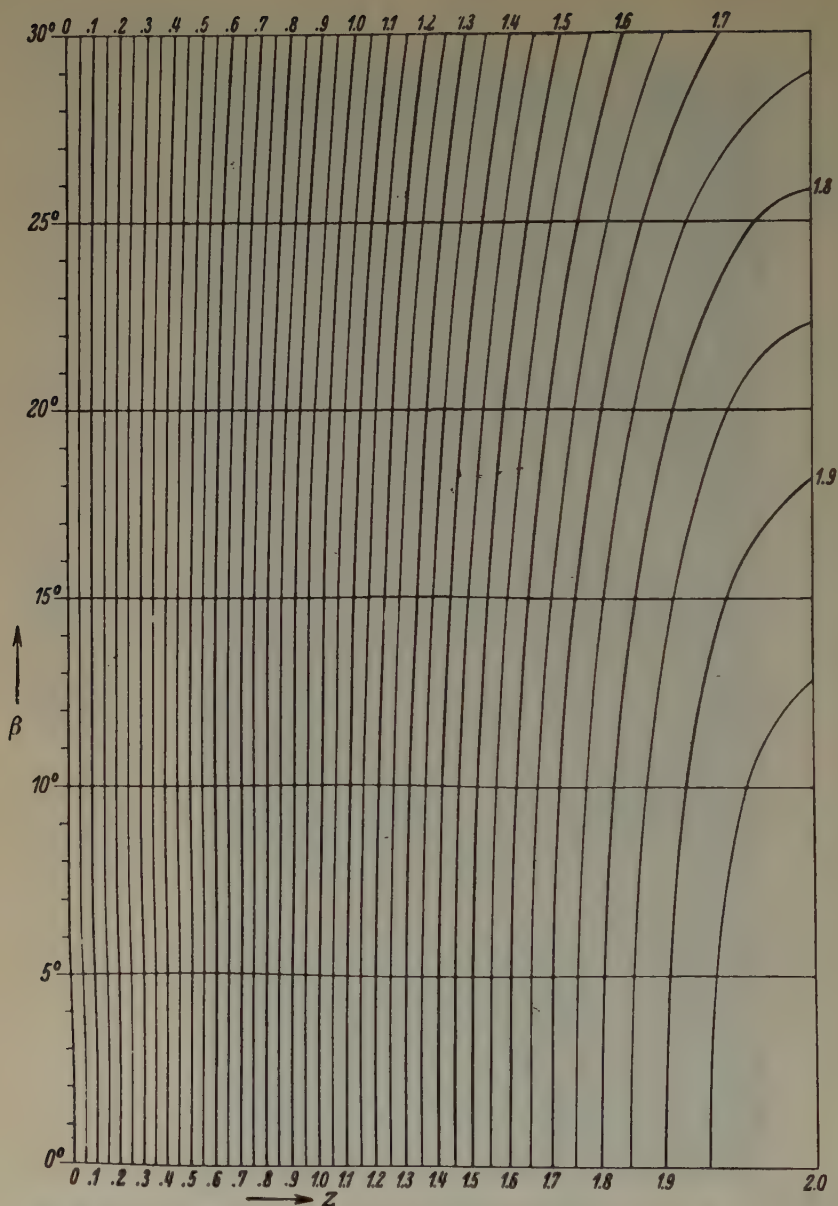


Fig. 6. The variation of the Z scale with the equi-inclination angle, β , for a camera of 57.26 mm diameter ($1 \text{ mm } \xi_W = 2^\circ \varphi$).

It is inconvenient to make these calculations, simple as they are, for the various settings each time a photograph is to be taken. A graphical solution of (1) sufficiently accurate for setting the inclination angle is given in Figure 4. Since the camera diameter, 57.26 mm., used in the instrument described here is already a Weissenberg standard, a graphical solution of (5) for this camera is also given in Figure 4.

For this standard camera diameter, the optimum clearance to both camera interior and adjusting crystal holder is realized by using a layer line screen of internal and external diameters 50 and 52 mm. respectively. A graphical solution of (6) for this effective layer line screen diameter of 51 mm. is given in Figure 5, which is sufficiently accurate for setting the screen.

Z-Scale.

In the original article¹⁾, Figure 5 gave the variation of the Z scale with the inclination angle, β , for a camera of 57.26 mm. diameter. Due to an error in enlargement this actually corresponded to the φ scale. The correct Z scale is now given in figure 6.

Acknowledgments.

Many ideas incorporated in the design of the instrument described have been taken from an instrument of simpler type and purpose made by Mr. Hermann Lütge, formerly instrument maker at the Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem. The writer is especially indebted to C. L. Berger & Sons, Inc., of Boston, who constructed the instrument to the writer's plans and kindly cooperated during a considerable stage of improving the finished instrument. The complete plans for the instrument have been filed with this company for the benefit of any who wish to duplicate the writer's instrument with a minimum of trouble²⁾.

1) Buerger, M. J., The Weissenberg reciprocal lattice projection and the technique of interpreting Weissenberg photographs: *Z. Kristallogr. (A)* 88 (1934) 367.

2) Added in proof: The apparatus described here is now obtainable through E. Leitz, Inc., 60 East 40th St., New York.

Received 7. October 1935.

A Matrix-algebraic Development of the Crystallographic Groups. IV.

By F. Seitz in Princeton, New Jersey (USA.)¹⁾.

Part II (continuation). Microscopic Symmetry.

In III of the present series of papers, the general theory of space-groups was presented and the development was carried through the classes which contain rotations for which the smallest angle of rotation is greater than or equal to $2\pi/3$, and we shall now proceed with the development of the remaining groups.

§ 47. The space groups corresponding to the classes for which $n \leq 4$.

All of the groups for which $n \leq 4$ are subgroups of D_4^h so that they leave the translation groups Γ_q and Γ'_q of this class invariant, and both of these must be considered in all cases.

1. \mathcal{C}_4 .

C_4 is a cyclic group of order 4 generated by the element σ_4 and having the x_1 direction as invariant space $\Sigma(\sigma_4)$.

a) Γ_q .

Since σ_4 is invariant under the transformation which sends Γ_{q1} into Γ_{q2} , we need be concerned with only the first of these. The single condition to be satisfied is

$$4v_p(\sigma_4) = \Gamma_{q1} \text{ or } 4v_p = n_1 t_1. \quad (1)$$

The independent cases are those for which $n = 0, 1, 2$ or 3 and there are the groups

$$\begin{array}{ll} \{\sigma_4 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_q\} & \mathbb{C}_4^1 \\ \{\sigma_4 | t_1/4\}, \{\epsilon | \Gamma_q\} & \mathbb{C}_4^2 \\ \{\sigma_4 | t_1/2\}, \{\epsilon | \Gamma_q\} & \mathbb{C}_4^3 \\ \{\sigma_4 | 3t_1/4\}, \{\epsilon | \Gamma_q\} & \mathbb{C}_4^4 \end{array}$$

b) Γ'_q .

When Γ'_q is the translation-group it is again necessary to be concerned with but one form of the group. The condition

$$4v_p = \Gamma'_{q1} \quad (2)$$

is

$$\begin{array}{l} 4v_1 = n_1 t_{11} \\ 0 = n_1 t_{12} + (n_2 + n_3) t_{12} \\ 0 = -(n_2 - n_3) t_{12} \end{array} \quad (2a)$$

1) Now at the University of Rochester, Rochester, New York.

whence $n_2 = n_3$ and $n_1 = -2n_2$. Thus the independent forms of v_p are given by

$$v_p = \frac{n_2}{4} (2t_1 - t_2 - t_3)$$

in which $n_2 = 0$ or 1 and the groups are

$$\begin{aligned} \{\sigma_4 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma'_{q1}\} & \quad \mathbb{G}_4^5 \\ \{\sigma_4 | (2t_1 - t_2 - t_3)/4\}, \{\epsilon | \Gamma'_{q1}\} & \quad \mathbb{G}_4^6 \end{aligned}$$

2. S_4 .

The group S_4 is a cyclic group of order four having no invariant subspace. It is invariant under the transformation which interchanges the forms of the groups Γ_q and Γ'_q . Hence the groups are

$$\begin{aligned} \{\sigma_4^0 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_q\} & \quad \mathbb{G}_4^1 \\ \{\sigma_4^0 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma'_q\} & \quad \mathbb{G}_4^2 \end{aligned}$$

3. C_4^h .

The group C_4^h may be derived from C_4 by augmenting this with the inversion ι , so the new space-groups may be derived from those of C_4 by augmenting with an operator which contains ι as rotational element. C_4^h is invariant under the transformation which interchanges the forms of each of the translation-groups.

a) \mathbb{G}_4^1 .

The condition to be satisfied by $\mathbf{r}(\iota)$ in augmenting \mathbb{G}_4^1 is

$$(\sigma_4 - \epsilon) \cdot \mathbf{r} = \Gamma_{q1} \quad (3)$$

or, component by component

$$\begin{aligned} -v_2 - v_3 &= n_2 t_{22} \\ v_2 - v_3 &= n_3 t_{22}. \end{aligned} \quad (3a)$$

The solutions are

$$\begin{aligned} v_2 &= -\frac{n_2 - n_3}{2} t_{22} \\ v_3 &= -\frac{n_2 + n_3}{2} t_{22} \end{aligned} \quad (3b)$$

v_1 being arbitrary. Hence \mathbf{r} is of the form

$$\mathbf{r} = n_2 t_2 + \frac{(n_3 - n_2)}{2} (t_2 - t_3). \quad (3c)$$

The independent cases may be taken to be those for which $(n_3 - n_2) = 0$ or 1, and the groups are

$$\begin{aligned} \{\iota | 0\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{q1}\} & \quad \mathbb{G}_{4h}^1 \\ \{\iota | (t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{q1}\} & \quad \mathbb{G}_{4h}^3 \end{aligned}$$

b) \mathbb{G}_4^2 and \mathbb{G}_4^4 .

For \mathbb{G}_4^2 and \mathbb{G}_4^4 , the equations to be satisfied by $v(u)$ are

$$\begin{aligned} u \cdot [t_1/4 + (\sigma_4 - \varepsilon) \cdot v] &= t_1/4 + \Gamma_{q1} \\ u \cdot [3 t_1/4 + (\sigma_4 - \varepsilon) \cdot v] &= t_1/4 + \Gamma_{q1} \end{aligned} \quad (4)$$

respectively. The x_1 component of each of these equations is

$$\begin{aligned} t_{11}/2 &= n_1 t_{11} \\ 3 t_{11}/2 &= n'_1 t_{11} \end{aligned} \quad (4a)$$

and as neither may be satisfied with integer n 's, no new groups may be derived.

c) \mathbb{G}_4^3 .

For \mathbb{G}_4^3 , we have, in place of (4), the equation

$$u \cdot [t_1/2 + (\sigma_4 - \varepsilon) \cdot v] = t_1/2 + \Gamma_{q1} \quad (5)$$

which may be split into the two independent systems

$$t_{11} = n_1 t_{11} \quad (5a)$$

$$(\sigma_4 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma_{q1}. \quad (5b)$$

The first is satisfied with $n = 1$ and the second has been solved in a), the solutions being given by (3c). Hence the new groups are

$$\begin{aligned} \{u \mid 0\}, \{\sigma_4 \mid t_1/2\}, \{\varepsilon \mid \Gamma_{q1}\} & \quad \mathbb{G}_{4h}^2 \\ \{u \mid (t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 \mid t_1/2\}, \{\varepsilon \mid \Gamma_{q1}\}. & \quad \mathbb{G}_{4h}^4 \end{aligned}$$

d) \mathbb{G}_4^5 .

In \mathbb{G}_4^5 the translation-group is Γ'_q , and the equation to be satisfied is

$$(\sigma_4 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma'_{q2} \quad (6)$$

or

$$\begin{aligned} 0 &= n_1 t_{11} \\ -v_2 - v_3 &= (n_1 + n_2 + n_3) t_{12} \\ v_2 - v_3 &= -(n_2 - n_3) t_{12}. \end{aligned} \quad (6a)$$

Since $n_1 = 0$, the solutions are

$$\begin{aligned} v_2 &= -n_2 t_{12} \\ v_3 &= -n_3 t_{12} \end{aligned} \quad (6b)$$

and v is of the form

$$v = -n_2 t_3 + \frac{(n_3 - n_2)}{2} (t_2 - t_3). \quad (6c)$$

The independent cases are those for which $(n_3 - n_2) = 0$ or 1 , and the groups are

$$\begin{aligned} \{u \mid 0\}, \{\sigma_4 \mid t_1/2\}, \{\varepsilon \mid \Gamma'_{q1}\} & \quad \mathbb{G}_{4h}^5 \\ \{u \mid (t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 \mid t_1/2\}, \{\varepsilon \mid \Gamma'_{q1}\}. & \quad \mathbb{G}_{4h}^5 \end{aligned}$$

The operator containing ϵ in the last may be taken to have the form

$$\{\epsilon \mid (2t_1 - t_2 - t_3)/2\}.$$

Since v_1 is arbitrary, and v in this is in the x_1 direction, the group does not differ from the first.

e) \mathbb{G}_4^6 .

In augmenting \mathbb{G}_4^6 , the equation to be satisfied is, in component form,

$$\begin{aligned} t_{11}/2 &= -t_{11}/2 + n_1 t_{11} \\ -v_2 - v_3 &= (n_1 + n_2 + n_3) t_{12} \\ v_2 - v_3 &= -(n_2 - n_3) t_{12}. \end{aligned} \quad (7)$$

Hence $n_1 = 1$ and the solutions are

$$\begin{aligned} v_2 &= -\frac{2n_2 + 1}{2} t_{12} \\ v_3 &= -\frac{2n_3 + 1}{2} t_{12}, \end{aligned} \quad (7a)$$

and v is of the form

$$v = -n_2 t_2 + \frac{(n_3 - n_2)}{2} (t_2 - t_3) - \frac{t_3}{2}. \quad (7b)$$

the independent cases being those for which $(n_3 - n_2) = 0$ or 1 . Now \mathbb{G}_4^6 and ϵ are invariant under the transformation $\{D \mid 0\}$ in which $D = \sigma_4$ and as this interchanges t_2 and t_3 only one of the values of $n_3 - n_2$ need be considered. Hence there is the group

$$\{\epsilon \mid t_2/2\}, \{\sigma_4 \mid (2t_1 - t_2 - t_3)/4\}, \{\epsilon \mid \Gamma'_{q1}\}. \quad \mathbb{G}_{4h}^6$$

4. C_4^v .

The group C_4^v arises from C_4 by augmenting this group with the reflecting plane

$$Q_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

the condition satisfied being $Q_v^{-1} \cdot \sigma_4 \cdot Q_v = \sigma_4^{-1}$. The group is invariant under the transformation which interchanges the forms of each of the translation-groups.

a) \mathbb{G}_4^1 .

In augmenting \mathbb{G}_4^1 , the conditions to be satisfied by $v(Q_v)$ are

$$2v_p(Q_v) = \Gamma_{q1} \quad (8)$$

$$(\sigma_4 - \epsilon) \cdot v(Q_v) = \Gamma_{q1}. \quad (9)$$

The solution to the first is

$$v_p = \frac{n_1}{2} t_1 + \frac{n_2}{2} (t_2 - t_3) \quad (8a)$$

the independent cases being those for which $n_1, n_2 = 0$, or 1, and the solution to the second is, as before

$$\begin{aligned} v_2 &= -\frac{n'_2 - n'_3}{2} t_{23} \\ v_3 &= -\frac{n'_2 + n'_3}{2} t_{22}. \end{aligned} \quad (9a)$$

To satisfy (8a), we must have $n'_3 = n_2$, and v has the form

$$v = \frac{n_1}{2} t_2 + n_2 t_2 - \frac{(n'_2 + n_2)}{2} (t_2 + t_3).$$

The independent cases may be given by

$$v = \frac{n''_1}{2} t_1 + \frac{n''_2}{2} (t_2 + t_3) \quad (10)$$

in which n''_2 and n''_2 are 0 or 1. Hence the groups are

$$\begin{array}{ll} \{Q_v | 0\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \mathbb{G}_{4v}^1 \\ \{Q_v | t_1/2\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \mathbb{G}_{4v}^5 \\ \{Q_v | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \mathbb{G}_{4v}^2 \\ \{Q_v | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \mathbb{G}_{4r}^6 \end{array}$$

b) \mathbb{G}_4^2 and \mathbb{G}_4^4 .

For the groups \mathbb{G}_4^2 and \mathbb{G}_4^4 , the x_1 components of the equations corresponding to (180) are

$$\begin{aligned} t_{11}/4 &= -t_{11}/4 + n_1 t_{11} \\ 3 t_{11}/4 &= -3 t_{11}/4 + n_1 t_{11} \end{aligned} \quad (11)$$

respectively, which may not be satisfied with integer n 's. Hence there are no new groups to be derived by augmenting these.

c) \mathbb{G}_4^3 .

For \mathbb{G}_4^3 , the equations to be satisfied are

$$2 v_p = \Gamma_{q1} \quad (12)$$

and

$$t_1/2 + (\sigma_4 - \varepsilon) \cdot v = -t_1/2 + \Gamma_{q1}. \quad (13)$$

The solutions of the first are given by (8a) and the second may be split into the two independent systems

$$t_1 = n_1 t_1 \quad (13a)$$

$$(\sigma_4 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma_{q1}. \quad (13b)$$

(13a) is obviously satisfied, and the solutions of (13b) are given by (9a); so that v is of the form (10). Hence the new groups are

$$\begin{aligned} & \{\mathcal{Q}_v | 0\}, \{\mathcal{Q}_4 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \mathbb{G}_{4v}^3 \\ & \{\mathcal{Q}_v | t_1/2\}, \{\mathcal{Q}_4 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \mathbb{G}_{4v}^7 \\ & \{\mathcal{Q}_v | (t_2 + t_3)/2\}, \{\mathcal{Q}_4 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \mathbb{G}_{4v}^4 \\ & \{\mathcal{Q}_v | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\mathcal{Q}_4 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\}. & \mathbb{G}_{4v}^8 \end{aligned}$$

d) \mathbb{G}_4^5 .

When \mathbb{G}_4^5 is augmented, the equations to be satisfied are

$$2v_p = \Gamma'_{q1} \quad (14)$$

$$(\mathcal{Q}_4 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma'_{q1}. \quad (15)$$

The solution to (14) is

$$v_p = \frac{n_1}{2} (2t_1 - t_2 - t_3) + \frac{n_2}{2} t_2 \quad (14a)$$

while the solution of (15) is the same as that of (6), namely

$$\begin{aligned} v_2 &= -n'_2 t_{22} \\ v_3 &= -n'_3 t_{22}. \end{aligned} \quad (15a)$$

Hence we must have $n_2 = -(n'_2 - n'_3)$ and v is of the form

$$v = \frac{n_1}{2} (2t_1 - t_2 - t_3) + \frac{(n'_3 + n_2)}{2} (t_2 + t_3) + \frac{n'_3}{2} (t_2 - t_3) = \frac{n}{2} (t_2 + t_3) \quad (16)$$

so there are the groups

$$\begin{aligned} & \{\mathcal{Q}_v | 0\}, \{\mathcal{Q}_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{q1}\} & \mathbb{G}_{4v}^9 \\ & \{\mathcal{Q}_v | (t_2 + t_3)/2\}, \{\mathcal{Q}_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{q1}\}. & \mathbb{G}_{4v}^{10} \end{aligned}$$

e) \mathbb{G}_4^6 .

When \mathbb{G}_4^6 is the augmented group we have in place of (15)

$$(2t_1 - t_2 - t_3)/4 + (\mathcal{Q}_4 - \varepsilon) \cdot v = -(2t_1 - t_2 - t_3)/4 + \Gamma'_{q1}. \quad (17)$$

This is identical to (7), and the solutions are

$$\begin{aligned} v_2 &= -\frac{2n'_2 + 1}{2} t_{12} \\ v_3 &= -\frac{2n'_3 + 1}{2} t_{12}. \end{aligned} \quad (17)$$

Since the other equation to be satisfied is the same as (14), we must have $n_2 = -(n'_2 - n'_3)$ so that

$$\begin{aligned} v &= \frac{n_1}{2} (2t_1 - t_2 - t_3) - \frac{(2(n'_3 - n_2) + 1)}{4} (t_2 + t_3) \\ &+ \frac{2n'_3 + 1}{4} (t_2 - t_3) = \frac{t_3}{2} + \frac{n}{2} (t_2 + t_3) + \Gamma'_{q1} \end{aligned} \quad (18)$$

and there are the groups

$$\begin{aligned} & \{\mathcal{Q}_v | t_3/2\}, \{\mathcal{Q}_4 | (2t_1 - t_2 - t_3)/4\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{q1}\} & \mathbb{G}_{4v}^{11} \\ & \{\mathcal{Q}_v | t_2/2\}, \{\mathcal{Q}_4 | (2t_1 - t_2 - t_3)/4\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{q1}\}. & \mathbb{G}_{4v}^{12} \end{aligned}$$

8*

5. V^d .

The group V^d may be derived from S_4 by augmenting this with Q_v where, again $Q_v^{-1} \cdot \sigma_4^0 \cdot Q_v = \sigma_4^{0-1}$. The group is not invariant under the rotation which interchanges the different forms of the translation-groups, so we must consider each separately.

a) \mathfrak{S}_4^1 .i. Γ_{a1} .

The conditions to be satisfied by $v(Q_v)$ in augmenting \mathfrak{S}_4^1 with Γ_{a1} as translation-group are

$$2v_p = \Gamma_{a1} \quad (19)$$

$$(\sigma_4^0 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_{a1}. \quad (20)$$

The second may be split into the two independent equations

$$2v_1 = n_1 t_{11} \quad (20a)$$

$$(\sigma_4 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_{a1}. \quad (20b)$$

(19) and (20b) were solved in 4a) and since (20a) is contained in (19), v is of the same form as is given by (40). The groups are

$$\begin{array}{ll} \{Q_v | 0\}, \{\sigma_4^0 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathfrak{B}_d^1 \\ \{Q_v | t_9/2\}, \{\sigma_4^0 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathfrak{B}_d^2 \\ \{Q_v | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_4^0 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathfrak{B}_d^3 \\ \{Q_v | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_4^0 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathfrak{B}_d^4 \end{array}$$

ii. Γ_{a2} .

When Γ_{a2} is the translation-group, the restricting conditions are

$$2v_p = \Gamma_{a2} \quad (21)$$

$$(\sigma_4^0 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_{a2}. \quad (22)$$

As in i), the second may be split into

$$2v_1 = n'_1 t_{11} \quad (22a)$$

$$(\sigma_4 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_{a2}. \quad (22b)$$

The solution to (21) is

$$v_1 = \frac{n_1}{2} t_{11}$$

$$v_3 = n_2 t_{22}$$

and that of (22b) is

$$v_2 = n'_2 t_{22}$$

$$v_3 = n'_3 t_{22}$$

whence v has the form

$$\begin{aligned} v &= \frac{n_1}{2} t_1 + \frac{n_2}{2} (t_2 - t_3) + \frac{n_3}{2} (t_2 + t_3) \\ &= \frac{n_1}{2} t_1 + \frac{n_2 + n_3}{2} (t_2 - t_3) + n_3 t_3. \end{aligned}$$

The independent cases are those for which $n_1, (n_2 + n_3) = 0$ or 1, and the groups are

$$\begin{array}{ll} \{Q_v | 0\}, \{\sigma_4^0 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a2}\} & \mathfrak{B}_d^5 \\ \{Q_v | t_1/2\}, \{\sigma_4^0 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a2}\} & \mathfrak{B}_d^6 \\ \{Q_v | (t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4^0 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a2}\} & \mathfrak{B}_d^7 \\ \{Q_v | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_4^0 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a2}\}. & \mathfrak{B}_d^8 \end{array}$$

b) \mathfrak{S}_4^2 .

i. Γ'_{q1} .

When \mathfrak{S}_4^2 is augmented and Γ'_{q1} is the translation-group, the equations to be satisfied are

$$2v_p = \Gamma'_{q1} \quad (23)$$

$$(\sigma_4^0 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma'_{q1}. \quad (24)$$

The solutions to (23) are, as in (14a)

$$v_p = \frac{n_1}{2} (2t_1 - t_2 - t_3) + \frac{n_2}{2} t_2. \quad (23a)$$

Componentwise, (24) is

$$\begin{aligned} 2v_1 &= -n'_1 t_{11} \\ -v_2 - v_3 &= (n'_1 + n'_2 + n'_3) t_{12} \\ +v_2 - v_3 &= -(n'_2 - n'_3) t_{13} \end{aligned} \quad (24a)$$

and the solutions are

$$\begin{aligned} v_1 &= -\frac{n'_1}{2} t_{11} \\ v_2 &= -\frac{2n'_2 + n'_1}{2} t_{12} \\ v_3 &= -\frac{2n'_3 + n'_1}{2} t_{13}. \end{aligned} \quad (24b)$$

The equations to be satisfied by the integers are $2n_1 = -n'_1$ and $n'_2 - n'_3 = -n_2$. Hence v is of the form

$$\frac{n_1}{2} (2t_1 - t_2 + t_3) + \frac{n}{2} (t_2 + t_3) \quad (25)$$

and the new groups are

$$\begin{array}{ll} \{Q_v | 0\}, \{\sigma_4^0 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{q1}\} & \mathfrak{B}_d^9 \\ \{Q_v | (2t_1 - t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_4^0 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{q1}\}. & \mathfrak{B}_d^{10} \end{array}$$

ii. Γ'_{q2} .

When Γ'_{q2} is the translation-group the conditions to be satisfied are

$$2v_p = \Gamma'_{q2} \quad (26)$$

$$(\sigma_4^0 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma'_{q2}. \quad (27)$$

The solution to the first is

$$v_p = \frac{n_1}{2}(t_1 - t_2) + \frac{n_2}{2}(t_2 - t_3) \quad (26a)$$

while the second, when written componentwise, is

$$\begin{aligned} -2v_1 &= n'_1 t_{11} \\ -v_2 - v_3 &= (n'_1 + 2n'_2) t_{12} \end{aligned} \quad (27a)$$

$$v_2 - v_3 = (n'_1 + 2n'_3) t_{12}$$

or

$$v = \frac{-n'_1}{2}(t_1 - t_2) - \frac{n'_2 + n'_3}{2}(t_2 + t_3) - \frac{n'_1}{4}t_2 - \frac{n'_1}{4}t_3 + \Gamma'_{q2} \quad (27b)$$

$$= \frac{-n_1}{2}t_2 + \frac{n'_1}{4}(t_2 - t_3) - \frac{n'_2 + n'_3}{2}(t_2 + t_3) + \Gamma'_{q2} \quad (27c)$$

the only restrictions arising from (26a) being that $n_1 = -n'_1$. The operator containing σ_4^0 , however, is invariant under the translation

$$\begin{pmatrix} -t_{11}/2 \\ 0 \\ t_{12} \end{pmatrix}$$

which adds a component $(t_2 + t_3)/2$ to $v(q_v)$. Hence the only groups are

$$\begin{aligned} \{q_v | 0\}, \{\sigma_4^0 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{q2}\} & \quad \mathfrak{B}_d^{11} \\ \{q_v | (2t_1 + t_2 - t_3)/4\}, \{\sigma_4^0 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{q2}\} & \quad \mathfrak{B}_d^{12} \end{aligned}$$

6. D_4 .

The group D_4 may be derived from C_4 by augmenting it with σ'_2 , and its form is independent of the transformation which interchanges the forms of the translation-groups. The relation satisfied by σ'_2 is $\sigma'^{-1}_2 \cdot \sigma_4 \cdot \sigma'^{-1}_2 = \sigma_4^{-1}$.

a) \mathfrak{C}_4^1 .

With \mathfrak{C}_4^1 to be augmented, the conditions are

$$2v_p = \Gamma_{q1} \quad (28)$$

$$(\sigma_4 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma_{q1}. \quad (29)$$

The first requires

$$v_2 = \frac{n_2}{2} t_{12} \quad (28a)$$

and from (3b) we find that the solution to (27) is

$$\begin{aligned} v_2 &= \frac{-n'_2 - n'_3}{2} t_{22} \\ v_3 &= \frac{-n'_2 + n'_3}{2} t_{22}. \end{aligned} \quad (29a)$$

Thus $n_2 = n'_2 - n'_3$ and v is of the form (3c). The groups are

$$\begin{aligned} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \quad \mathfrak{D}_4^1 \\ \{\sigma'_2 | (t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\}. & \quad \mathfrak{D}_4^2 \end{aligned}$$

b) \mathfrak{G}_4^2 .

Using \mathfrak{G}_4^2 , we have

$$2v_p = \Gamma_{q1} \quad (30)$$

$$\frac{t_1}{4} + (\sigma_4 - \varepsilon) \cdot v_p = \frac{t_1}{4} + \Gamma_{q1}. \quad (31)$$

As before, the solution to (28) is

$$v_2 = \frac{n_2 t_2}{2} \quad (30a)$$

and (31) is the same as (29). Hence the groups are

$$\begin{aligned} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_4 | t_1/4\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \quad \mathfrak{D}_4^3 \\ \{\sigma'_2 | (t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | t_1/4\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\}. & \quad \mathfrak{D}_4^4 \end{aligned}$$

c) \mathfrak{G}_4^3 and \mathfrak{G}_4^4 .

In augmenting both \mathfrak{G}_4^3 and \mathfrak{G}_4^4 , one equation to be satisfied is identical with (28), and in the other, the vector $v(\sigma_4)$ cancels as in b) so that it is identical with (29). Hence there are the groups

$$\begin{aligned} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_4 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \quad \mathfrak{D}_4^5 \\ \{\sigma'_2 | (t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \quad \mathfrak{D}_4^6 \\ \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_4 | 3t_1/4\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \quad \mathfrak{D}_4^7 \\ \{\sigma'_2 | (t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | 3(t_2 - t_3)/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\}. & \quad \mathfrak{D}_4^8 \end{aligned}$$

d) \mathfrak{G}_4^5 .

For \mathfrak{G}_4^5 , we have

$$2v_p = \Gamma'_{q1} \quad (32)$$

$$(\sigma_4 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma'_{q1}. \quad (33)$$

The solution to the first is

$$v_p = \frac{n_1}{2} (t_2 + t_3) \quad (32a)$$

and that of the second is the same as (6b), namely,

$$\begin{aligned} v_2 &= -n'_2 t_{12} \\ v_3 &= -n'_3 t_{12} \end{aligned} \quad (33a)$$

so we must have $n'_2 = n_1$, and v is of the form

$$\begin{aligned} v &= -n'_3 t_3 - (n'_2 - n'_3) \frac{(t_2 + t_3)}{2} v_1 \\ &= + (n'_2 - n'_3) \frac{(2t_1 - t_2 - t_3)}{2} v_1. \end{aligned}$$

Since v_1 is arbitrary, the only independent case may be taken to be zero and there is the group

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{q1}\}. \quad \mathfrak{D}_4^9$$

e) \mathfrak{G}_4^6 .

In augmenting \mathfrak{G}_4^6 , the equation corresponding to (33) is

$$(2t_1 - t_2 - t_3)/4 + (\sigma_4 - \varepsilon) \cdot v = (2t_1 - t_2 - t_3)/4 + \Gamma'_{q1} \quad (34)$$

which is identical with (32). Hence there is the group

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_4 | (2t_1 - t_2 - t_3)/4\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{q1}\}. \quad \mathfrak{D}_4^{10}$$

7. D_4^h .

The group D_4^h may be derived by augmenting C_4^h with σ'_2 , and in deriving the new space-groups, we need consider only those forms of $v(\sigma'_2)$ which were used in deriving the space-groups of D_4 since C_4 is a subgroup of C_4^h . Moreover, since the space-groups of C_4^h were derived by augmenting those of C_4 with operators $\{\iota | v(\iota)\}$ we need be concerned only with conditions of the type

$$\sigma'_2 \cdot [v(\iota) + (\iota - \varepsilon) \cdot v(\sigma'_2)] = v(\iota) + \Gamma. \quad (35)$$

It is to be recalled that in the groups \mathfrak{G}_{4h}^n , $v_1(\iota)$ was arbitrary. In the following this will not be the case and we shall determine its values by use of (35).

a) \mathfrak{G}_{4h}^1 .

In \mathfrak{G}_{4h}^1 , the operator containing ι is $\{\iota | v_1\}$ and since this group was derived by augmenting \mathfrak{G}_4^1 , the only allowed forms of the operator containing σ'_2 are

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | (t_2 - t_3)/2\}.$$

The condition (35) becomes in each case

$$2v_1 = n_1 t_{11}$$

and there are the groups

$$\begin{array}{ll} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\iota | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \mathfrak{D}_{4h}^1 \\ \{\sigma'_2 | 0\}, \{\iota | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \mathfrak{D}_{4h}^2 \\ \{\sigma'_2 | (t_2 - t_3)/2\}, \{\iota | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\} & \mathfrak{D}_{4h}^5 \\ \{\sigma'_2 | (t_2 - t_3)/2\}, \{\iota | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{q1}\}. & \mathfrak{D}_{4h}^6 \end{array}$$

b) \mathfrak{G}_{4h}^3 .

In \mathfrak{G}_{4h}^3 , we have $\{\iota | (t_2 - t_3)/2 + v_1\}$ and the forms of the operators containing σ'_2 are the same as in a).

The condition becomes

$$2v_1 = n_1 t_1$$

and the groups are

$$\begin{aligned} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\iota | (t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathcal{D}_{4h}^3 \\ \{\sigma'_2 | 0\}, \{\iota | (t_1 + t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathcal{D}_{4h}^4 \\ \{\sigma'_2 | (t_2 - t_3)/2\}, \{\iota | (t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathcal{D}_{4h}^7 \\ \{\sigma'_2 | (t_2 - t_3)/2\}, \{\iota | (t_1 + t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathcal{D}_{4h}^8 \end{aligned}$$

c) \mathcal{G}_{4h}^2 .

The group \mathcal{G}_{4h}^2 was based upon \mathcal{G}_4^3 , and the operator containing ι is $\{\iota | v_1\}$. Hence those containing σ'_2 are

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma'_2 | (t_2 - t_3)/2\}.$$

Since these are the same as in a), the new groups will be

$$\begin{aligned} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\iota | 0\}, \{\sigma_4 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathcal{D}_{4h}^9 \\ \{\sigma'_2 | 0\}, \{\iota | t_1/2\}, \{\sigma_4 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathcal{D}_{4h}^{10} \\ \{\sigma'_2 | (t_2 - t_3)/2\}, \{\iota | 0\}, \{\sigma_4 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathcal{D}_{4h}^{13} \\ \{\sigma'_2 | (t_2 - t_3)/2\}, \{\iota | t_1/2\}, \{\sigma_4 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathcal{D}_{4h}^{14} \end{aligned}$$

d) \mathcal{G}_{4h}^4 .

In augmenting \mathcal{G}_{4h}^4 the forms of the operators containing ι and σ'_2 are as in b) so the new groups will be

$$\begin{aligned} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\iota | (t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathcal{D}_{4h}^{11} \\ \{\sigma'_2 | 0\}, \{\iota | (t_1 + t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathcal{D}_{4h}^{12} \\ \{\sigma'_2 | (t_2 - t_3)/2\}, \{\iota | (t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathcal{D}_{4h}^{15} \\ \{\sigma'_2 | (t_2 - t_3)/2\}, \{\iota | (t_1 + t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{a1}\} & \mathcal{D}_{4h}^{16} \end{aligned}$$

e) \mathcal{G}_{4h}^5 .

For \mathcal{G}_{4h}^5 the operator containing ι is $\{\iota | v_1\}$ and the form of that containing σ'_2 is $\{\sigma'_2 | 0\}$.

Hence

$$\begin{aligned} 2v_1 &= n_1 t_{11} \\ 0 &= (n_1 + n_2 + n_3) t_{12} \\ 0 &= (n_2 - n_3) \end{aligned}$$

whence

$$v_1 = n_2 t_{11}$$

and there are the groups

$$\begin{aligned} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\iota | 0\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{a1}\} & \mathcal{D}_{4h}^{17} \\ \{\sigma'_2 | 0\}, \{\iota | (2t_1 - t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{a1}\} & \mathcal{D}_{4h}^{18} \end{aligned}$$

f) \mathbb{G}_{4h}^6 .

For \mathbb{G}_{4h}^6 , we have $\{\iota | t_2/2 + v_1\}$ and $\{\sigma'_2 | 0\}$. The equation (34) becomes

$$2v_1 + t_2/2 = t_3/2 + \Gamma'_{q1}.$$

The independent values may be taken as 0, $(2t_1 - t_2 - t_3)/2$ and the groups are

$$\begin{aligned} &\{\sigma'_2 | 0\}, \{\iota | t_2/2\}, \{\sigma_4 | (2t_1 - t_2 - t_3)/4\}, \{\epsilon | \Gamma'_{q1}\} & \mathfrak{D}_{4h}^{19} \\ &\{\sigma'_2 | 0\}, \{\iota | (2t_1 - t_3)/2\}, \{\sigma_4 | (2t_1 - t_2 - t_3)/4\}, \{\epsilon | \Gamma'_{q1}\}. & \mathfrak{D}_{4h}^{20} \end{aligned}$$

§ 18. The space-groups corresponding to the classes for which $n \leq 6$.

1. C_6 .

The group C_6 is a subgroup of \mathfrak{D}_6^h , so that it leaves Γ_h invariant. Moreover, it is invariant under the transformation which sends both forms of Γ_h into each other so we need consider but one form. Since C_6 is a cyclic group of order six, generated by

$$\sigma_6 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix},$$

we have, as a single condition

$$6v_p = n_1 t_1. \quad (36)$$

Hence there are the groups

$$\begin{aligned} &\{\sigma_6 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_h\} & \mathbb{G}_6^1 \\ &\{\sigma_6 | t_1/6\}, \{\epsilon | \Gamma_h\} & \mathbb{G}_6^2 \\ &\{\sigma_6 | t_1/3\}, \{\epsilon | \Gamma_h\} & \mathbb{G}_6^4 \\ &\{\sigma_6 | t_1/2\}, \{\epsilon | \Gamma_h\} & \mathbb{G}_6^6 \\ &\{\sigma_6 | 2t_1/3\}, \{\epsilon | \Gamma_h\} & \mathbb{G}_6^3 \\ &\{\sigma_6 | 5t_1/6\}, \{\epsilon | \Gamma_h\}. & \mathbb{G}_6^5 \end{aligned}$$

2. C_3^i .

The group C_3^i is a cyclic group of order six for which the invariant space $\Sigma(\sigma_6^0)$ is zero dimensional. It is a subgroup of both D_6^h and D_6^d , so it leaves invariant both Γ_h and Γ_{rh} . It is invariant under the transformation which interchanges Γ_{h1} and Γ_{h2} , however, so there are but two groups:

$$\begin{aligned} &\{\sigma_6^0 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_h\} & \mathbb{G}_{3i}^1 \\ &\{\sigma_6^0 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{rh}\}. & \mathbb{G}_{3i}^2 \end{aligned}$$

3. C_6^h .

The group C_6^h may be derived from C_6 by augmenting this with the inversion ι . It is a subgroup of D_6^h and we need consider but one form

of Γ_h . The conditions to be satisfied by $v(\epsilon)$ in augmenting each of the groups C_6^n are

$$\epsilon \cdot [v(\sigma_6^0) + (\sigma_6^0 - \epsilon) \cdot v(\epsilon)] = v(\sigma_6^0) + \Gamma_{h1} \quad (37)$$

or

$$2v(\sigma_6^0) + (\sigma_6^0 - \epsilon) \cdot v(\epsilon) = \Gamma_{h1}. \quad (38)$$

Componentwise this is

$$\begin{aligned} \frac{2mt_{11}}{6} &= n_1 t_{11} \\ -v_2(\epsilon)/2 - \sqrt{3}v_3(\epsilon)/2 &= (n_2 - n_3)t_{22}/2 \\ \sqrt{3}v_2(\epsilon)/2 - v_3(\epsilon)/2 &= (n_2 + n_3)\sqrt{3}t_{22}/2 \end{aligned} \quad (39)$$

the first of these may be satisfied only in the case for which $m = 3n_1$, or for the independent cases $m = 0$ or 3 , so that only \mathbb{G}_6^1 and \mathbb{G}_6^3 may be augmented. The solutions to the other two equations are

$$\begin{aligned} v_2(\epsilon) &= (n_2 + 2n_3) \frac{t_{22}}{2} \\ v_3(\epsilon) &= n_2 \sqrt{3} \frac{t_{22}}{2} \end{aligned} \quad (40)$$

or

$$v = -n_2 t_3 + n_3(t_2 - t_3)$$

and the only independent case is 0 . Hence there are the groups

$$\begin{aligned} \{\epsilon | 0\}, \{\sigma_6 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_h\} & \quad \mathbb{G}_{6h}^1 \\ \{\epsilon | 0\}, \{\sigma_6 | t_1/2\}, \{\epsilon | \Gamma_h\} & \quad \mathbb{G}_{6h}^2 \end{aligned}$$

4. D_6 .

The group D_6 is a subgroup of D_6^h , but not of D_3^d . Hence it leaves only Γ_h invariant. Moreover, we need be concerned with but one form of Γ_h . It may be derived by augmenting C_6 with σ'_2 , which satisfies the relation $\sigma'^{-1}_2 \cdot \sigma_6 \cdot \sigma_2 = \sigma_6^{-1}$. The new groups may be derived by augmenting the groups C_6 , and the relations to be satisfied are

$$2v_p = \Gamma_h \quad (41)$$

$$\sigma'^{-1}_2 \cdot [v(\sigma_6) + (\sigma_6 - \epsilon) \cdot v(\sigma'_2)] = v(\sigma_6^{-1}) + \Gamma_h \quad (42)$$

or since $v_o(\sigma_6) = 0$, $v_p(\sigma_6) = mt_{11}/6$, and $v_p(\sigma_6^{-1}) = -mt_{11}/6$,

$$(\sigma_6 - \epsilon) \cdot v(\sigma'_2) = \Gamma_h. \quad (42a)$$

In component notation, (41) may be written

$$\begin{aligned} 2v_2 &= (n_2 - n_3) \frac{t_{22}}{2} \\ 0 &= (n_2 + n_3) \sqrt{3} \frac{t_{22}}{2} \end{aligned}$$

for which the independent solutions are

$$v_2 = \frac{n_2}{2} (t_2 - t_3) \quad (41a)$$

with $n_2 = 0$ or 1. The solutions to (42a) were obtained in 3. and are the same as (40), namely,

$$v_2 = (n'_2 + 2n'_3) \frac{t_{23}}{2}$$

$$v_3 = -n'_2 \sqrt{3} \frac{t_{23}}{2}.$$

Hence v_1 is arbitrary and will be taken to be zero. In order that (41a) be satisfied, we must have $(n'_2 + 2n'_3) = n_2$, whence

$$\begin{aligned} v &= \frac{n_2}{2} (t_2 - t_3) - \frac{(n_2 - 2n'_3)}{2} (t_2 + t_3) \\ &= -n_2 t_3 + n_3 (t_2 + t_3) \end{aligned}$$

and the only independent case is that for which $v = 0$. Thus we have the groups

$\{\sigma'_2 0\}, \{\sigma_6 0\}, \{\varepsilon \Gamma_\lambda\}$	\mathcal{D}_6^1
$\{\sigma'_2 0\}, \{\sigma_6 t_1/6\}, \{\varepsilon \Gamma_\lambda\}$	\mathcal{D}_6^2
$\{\sigma'_2 0\}, \{\sigma_6 t_1/3\}, \{\varepsilon \Gamma_\lambda\}$	\mathcal{D}_6^3
$\{\sigma'_2 0\}, \{\sigma_6 t_1/2\}, \{\varepsilon \Gamma_\lambda\}$	\mathcal{D}_6^4
$\{\sigma'_2 0\}, \{\sigma_6 2t_1/3\}, \{\varepsilon \Gamma_\lambda\}$	\mathcal{D}_6^5
$\{\sigma'_2 0\}, \{\sigma_6 5t_1/6\}, \{\varepsilon \Gamma_\lambda\}$	\mathcal{D}_6^6

5. C_6^v .

The group C_6^v is a subgroup of D_6^h and is invariant under the rotation which sends $\Gamma_{\lambda 1}$ into $\Gamma_{\lambda 2}$. It may be derived by augmenting C_6 with

$$Q_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

which satisfies the relation $Q_1^{-1} \cdot \sigma_6 \cdot Q_1 = \sigma_6^{-1}$. The conditions to be satisfied by $v(Q_1)$ are

$$2v_\sigma(Q_1) = \Gamma_\lambda \quad (43)$$

$$Q_1 \cdot [v(\sigma_6) + (\sigma_6 - \varepsilon) \cdot v(Q_1)] = v(\sigma_6^{-1}) + \Gamma_\lambda, \quad (44)$$

or, using reasoning similar to that employed in 4,

$$2v_\sigma(\sigma_6) + (\sigma_6 - \varepsilon) \cdot v(Q_1) = \Gamma_\lambda. \quad (44a)$$

(44a) may be broken up into the two independent relations

$$\frac{2m}{6} t_{11} = n_1 t_{11} \quad (44b)$$

$$(\sigma_6 - \varepsilon) \cdot v(Q_1). \quad (44c)$$

Since (44b) requires that $m = 3n_1$, we may augment only \mathbb{G}_6^1 and \mathbb{G}_6^6 , just as in 3. The solution to (43) is of the form

$$v_p = \frac{n_1}{2} t_1 + \frac{n_2}{2} (t_2 + t_3) \quad (43a)$$

with $n_1, n_2 = 0$ or 1, and that of (44c) is

$$\begin{aligned} v_2 &= (n'_2 + 2n'_3) \frac{t_{23}}{2} \\ v_3 &= -n'_2 \sqrt{3} \frac{t_{23}}{2} \end{aligned} \quad (44d)$$

as before. For the satisfaction of both (43a) and (44d), we must have $n_3 = -n'_2$, and v is of the form

$$\begin{aligned} v &= \frac{n_1}{2} t_1 + \frac{n_2}{2} (t_2 + t_3) + \frac{(2n'_3 - n_2)}{2} (t_2 - t_3) \\ &= \frac{n_1}{2} t_1 + n_2 t_3 + n'_3 (t_2 - t_3). \end{aligned}$$

The independent cases may be taken to be

$$v = \frac{n_1}{2} t_1$$

with $n_1 = 0$ or 1, and the groups are

$$\begin{array}{ll} \{Q_v | 0\}, \{\sigma_6 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_h\} & \mathbb{G}_{6v}^1 \\ \{Q_v | t_1/2\}, \{\sigma_6 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_h\} & \mathbb{G}_{6v}^2 \\ \{Q_v | 0\}, \{\sigma_6 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_h\} & \mathbb{G}_{6v}^3 \\ \{Q_v | t_1/2\}, \{\sigma_6 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_h\} & \mathbb{G}_{6v}^4 \end{array}$$

6. D_3^d .

The group D_3^d may be derived from S_6 by augmenting it with σ'_2 . This leaves invariant both Γ_h and Γ_{rh} . Since the group is not invariant under the transformation which sends Γ_{h1} into Γ_{h2} , both forms of the group must be considered separately.

a) \mathbb{G}_{3i}^1 .

i. Γ_{h1} .

The condition to be satisfied by $v(\sigma'_2)$ when augmenting \mathbb{G}_{3i}^1 with Γ_{h1} as translation-group are

$$2v_p = \Gamma_{h1} \quad (45)$$

and

$$(\sigma_6^0 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma_{h1}. \quad (46)$$

Since $v(\sigma_6^0) = 0$. The solution to (45) is

$$v_2 = \frac{n_2}{2}(t_2 - t_3) \quad (45a)$$

and (46) may be broken into the two independent equations

$$2v_1 - n'_1 t_{11} \quad (46a)$$

$$(\sigma_6 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma_{\lambda 1}. \quad (46b)$$

The independent solutions to (46a) are

$$v_1 = \frac{n'_1}{2} t_{11} \quad (46c)$$

with $n'_1 = 0$ or 1, and the solutions to (46b) are, as before

$$v_2 = (n'_2 + 2n'_3) \frac{t_{22}}{2} \quad (46d)$$

$$v_3 = -n'_2 \sqrt{3} \frac{t_{22}}{2}$$

so that we must have $n'_2 + 2n'_3 = n_2$ in order that (45a) be satisfied, and v is of the form

$$\begin{aligned} v(\sigma'_2) &= \frac{n'_1}{2} t_1 + \frac{n_2}{2} (t_2 - t_3) \frac{(n_2 - 2n'_3)}{2} (t_2 + t_3) \\ &= \frac{n'_1}{2} t_1 - n_2 t_3 + n'_3 (t_2 + t_3). \end{aligned}$$

The independent cases may be taken to be those for which with $n'_1 = 0$, or 1. Hence there are the groups

$$\begin{aligned} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_6^0 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{\lambda 1}\} & \quad \mathcal{D}_{3d}^3 \\ \{\sigma'_2 | t_1/2\}, \{\sigma_6^0 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{\lambda 1}\} & \quad \mathcal{D}_{3d}^4 \end{aligned}$$

ii. $\Gamma_{\lambda 2}$.

When $\Gamma_{\lambda 2}$ is the translation-group, the conditions to be satisfied are the same as (45) and (46) with $\Gamma_{\lambda 2}$ replacing $\Gamma_{\lambda 1}$. The solutions (45a) and (45c) will remain the same with t_2 and t_3 of $\Gamma_{\lambda 2}$ replacing t_2 and t_3 of $\Gamma_{\lambda 1}$, respectively. The equation,

$$(\sigma_6 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma_{\lambda 2} \quad (47)$$

corresponding to (45c), is, when written componentwise,

$$\begin{aligned} -v_2/2 - \sqrt{3}v_3/2 &= (n'_3 - n'_2) \sqrt{3}t_{22}/2 \\ \sqrt{3}v_2/2 - v_3/2 &= (n'_3 + n'_2)t_{22}/2 \end{aligned} \quad (47a)$$

and the solutions are

$$\begin{aligned} v_2 &= n'_2 \sqrt{3}t_{22}/2 \\ v_3 &= (n'_2 - 2n'_3)t_{22}/2 \end{aligned} \quad (47b)$$

so we must have $n_2 = n'_2$. v is of the form

$$\begin{aligned} v &= \frac{n_1}{2} t_1 + \frac{n_2}{2} (t_3 - t_2) + \frac{(n_2 - 2n_3)}{2} (t_2 + t_3) \\ &= \frac{n_1}{2} t_1 + n_2 t_3 - n_3 (t_2 + t_3). \end{aligned}$$

The independent cases may be taken to be

$$v = \frac{n_1}{2} t_1$$

where $n_1 = 0$, or 1. Thus the new groups are

$$\begin{aligned} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma'_6 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{h2}\} & \quad \mathfrak{D}_{3d}^1 \\ \{\sigma'_2 | t_1/2\}, \{\sigma'_6 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{h2}\} & \quad \mathfrak{D}_{3d}^2 \end{aligned}$$

b) \mathfrak{G}_{3i}^2 .

With \mathfrak{G}_{3i}^2 to be augmented, the conditions on $v(\sigma'_2)$ are

$$2v_p(\sigma'_2) = \Gamma_{rh} \quad (48)$$

$$(\sigma'_6 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_{rh}. \quad (49)$$

The solution to the first is

$$v_2 = -\frac{n_2}{2} (t_2 - t_3) \quad (48a)$$

and the second is, componentally,

$$\begin{aligned} -2v_1 &= n'_1 t_{11} \\ -v_2/2 - 3v_3/2 &= n'_1 t_{13} + (n'_3 + n'_2) 3t_{13}/2 \\ 3v_2/2 - v_3/2 &= n'_1 t_{13} + (n'_3 + n'_2) 3t_{13}/2, \end{aligned} \quad (49a)$$

the solutions of which are

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{n'_1}{2} t_{11} \\ v_2 &= n'_2 3\sqrt{3} t_{13}/2 + n'_1 \sqrt{3} t_{13}/2 \\ v_3 &= (n'_2 - 2n'_3) \sqrt{3} t_{13}/2 - n'_1 t_{13}/2. \end{aligned} \quad (49b)$$

We must have $n'_1 = -3n$, whence v is of the form

$$v = \frac{n}{2} (3t_1 - t_2 - t_3).$$

The independent cases may be taken to be those in which $n = 0$ or 1, and the groups are

$$\begin{aligned} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma'_6 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{rh}\} & \quad \mathfrak{D}_{3d}^5 \\ \{\sigma'_2 | (3t_1 - t_2 - t_3)/2\}, \{\sigma'_6 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{rh}\} & \quad \mathfrak{D}_{3d}^6 \end{aligned}$$

7. D_6^h .

The group D_6^h may be derived from C_6^h by augmenting this with σ'_2 , and the most general translation-group left invariant is Γ_h , of which we need consider but one form. The relations satisfied by σ'_2 are

$$\sigma'^{-1}_2 \cdot \sigma_6 \cdot \sigma'_2 = \sigma_6^{-1}, \quad \sigma'^{-1}_2 \cdot \iota \cdot \sigma'_2 = \iota.$$

Since C_6 is a subgroup of D_6^h , it follows at once from the derivation of the groups D_6 that all of the augmenting operators which contain σ'_2 must be of the form $\{\sigma'^{-1}_2 | v_1\}$.

The conditions to be placed upon v_1 are to be obtained from the relation

$$(\epsilon - \epsilon) \cdot v_1 = \Gamma_{h1}.$$

Since $v(\epsilon) = 0$ in the groups C_{6h}^1 and C_{6h}^2 ,

$$2v_1 = n_1 t_{11}$$

so that

$$v_1 = \frac{n_1}{2} t_1$$

the independent cases being given by $n_1 = 0$ or 1. Hence the new groups are

$\{\sigma'_2 0\}, \{\epsilon 0\}, \{\sigma_6 0\}, \{\epsilon \Gamma_h\}$	\mathcal{D}_{6h}^1
$\{\sigma'_2 t_1/2\}, \{\epsilon 0\}, \{\sigma_6 0\}, \{\epsilon \Gamma_h\}$	\mathcal{D}_{6h}^2
$\{\sigma'_2 0\}, \{\epsilon 0\}, \{\sigma_6 t_1/2\}, \{\epsilon \Gamma_h\}$	\mathcal{D}_{6h}^4
$\{\sigma'_2 t_1/2\}, \{\epsilon 0\}, \{\sigma_6 t_1/2\}, \{\epsilon \Gamma_h\}$	\mathcal{D}_{6h}^3

§ 19. The space-groups corresponding to the classes for which more than one axis with $n \geq 2$ is present.

1. T .

The group T may be derived by augmenting the group V with the rotation

$$\sigma'_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Hence the space-groups of this class may be derived from those of the group V by augmenting them with an operator containing σ'_3 . The three translation-groups $\Gamma_c, \Gamma'_c, \Gamma''_c$ are left invariant by all five classes to be considered in this section. Regarding the interrelation of the translation groups of the groups V^n and these three, it is seen that Γ_c becomes Γ_c when we set $t_{11} = t_{22} = t_{33}$; Γ''_c becomes Γ'_c when $t_{11} = t_{12} = t_{23}$; and Γ'''_c becomes Γ''_c when $t_{11} = t_{12} = t_{13}$. Γ'_c has no analogue in the new system.

Before proceeding to derive new space-groups by augmenting those of V , it is useful to consider the properties of the operator containing σ'_3 . Since the axis of rotation is

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{3} \end{pmatrix}. \quad (50)$$

The component v_p of $v(\sigma'_3)$ will be of the form

$$v_p = \begin{pmatrix} a \\ a \\ a \end{pmatrix} \quad (51)$$

where $3v_p$ is an allowed translation of the group under consideration. The vector

$$v_o = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \quad (52)$$

will be orthogonal to (50); so that

$$\frac{1}{\sqrt{3}} b_1 + \frac{1}{\sqrt{3}} b_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} b_3 = 0$$

or

$$b_1 + b_2 + b_3 = 0. \quad (53)$$

The condition to be satisfied by v_p for each of the translation-groups is

Γ_c)

$$3a = n_1 t_{11}$$

$$3a = n_2 t_{11}$$

$$3a = n_3 t_{11}$$

$$v_p = \frac{n_1}{3} (t_1 + t_2 + t_3) = \frac{n_1}{3} (t_1 - 2t_2 + t_3) + n_1 t_2 \quad (54)$$

$$= a'_o + n_1 t_1.$$

Γ'_c)

$$3a = (n''_1 - n''_2) t_{11}$$

$$3a = (n''_1 + n''_2 + n''_3) t_{11}$$

$$3a = n''_3 t_{11}$$

$$v_p = + \frac{n''_1}{3} (t_1 - t_2 + 2t_3) = \frac{n''_1}{3} (t_1 - t_2 - t_3) + n'_1 t_3 = a''_o + n'_1 t_3. \quad (55)$$

Γ''_c)

$$3a = n'''_1 t_{11}$$

$$3a = (n'''_1 + 2n'''_2) t_{11}$$

$$3a = (n'''_1 + 2n'''_3) t_{11}$$

$$v_p = \frac{n'''_1}{3} t_1 = - \frac{2n'''_1}{3} \left(t_1 + \frac{3t_2}{2} \right) + n''_1 (t_1 + t_2) = a'''_o + n'_1 (t_1 + t_2). \quad (56)$$

It is easily verified that the three components of a'_o , a''_o and a'''_o in (54), (55) and (56), respectively, satisfy the condition (53). Hence we need only consider operators of the form

$$\{\sigma'_3 | v_o\}. \quad (57)$$

If we now make a translation $\{1 | t\}$ to reduce (57) to the form

$$\{\sigma'_3 | 0\}$$

we must have

$$\begin{aligned} t_1 - t_2 &= v_{o1} \\ t_2 - t_3 &= v_{o2} \\ t_3 - t_1 &= v_{o3} \end{aligned} \quad (58)$$

or

$$\begin{aligned} t_1 &= t_3 - v_{o3} \\ t_2 &= t_3 + v_{o2} \\ t_3 &= t_3 \end{aligned} \quad (58a)$$

where t_3 is now arbitrary.

From (58) it is seen that the condition $b_1 + b_2 + b_3 = 0$ is automatically satisfied. Under the same translation, the operator

$$\{\sigma_2 | v(\sigma_2)\}$$

becomes

$$\{\sigma_2 | v(\sigma_2) + (\sigma_2 - \varepsilon) \cdot t\} \quad (59)$$

where

$$(\sigma_2 - \varepsilon) \cdot t = -2 \left(t_3 + v_{o2} \right) = t'. \quad (59a)$$

Finally, since

$$\sigma_3'^{-1} \cdot \sigma_2 \cdot \sigma_3' = \sigma_2' \quad (60)$$

$$\sigma_3'^{-1} \cdot \sigma_2 \cdot \sigma_3' = \sigma_2'' \quad (60a)$$

we must have

$$v(\sigma_2') = \sigma_3' \cdot (v(\sigma_2) + t') \quad (61)$$

$$v(\sigma_2'') = \sigma_3'^{-1} \cdot v(\sigma_2') = \sigma_3^{1-2} (v(\sigma_2) + t'). \quad (61a)$$

We shall now proceed with the derivation of the new groups, considering only those groups \mathfrak{B}^n for which the three coordinate directions play the same role.

a) \mathfrak{B}^1 .

Taking \mathfrak{B}^1 in the form

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\}.$$

The conditions to be satisfied by $v(\sigma'_3)$ are

$$(\sigma_2 - \varepsilon) \cdot v_o = \Gamma_c \quad (62)$$

$$(\sigma_2' - \varepsilon) \cdot v_o = \Gamma_c. \quad (63)$$

In component form, these are

$$\begin{aligned} 2v_{o2} &= n_2 t_{11} \\ 2v_{o3} &= n_3 t_{11} \end{aligned} \quad (62a)$$

$$\begin{aligned} 2v_{o1} &= n'_1 t_{11} \\ 2v_{o3} &= n'_3 t_{11}. \end{aligned} \quad (63a)$$

Hence $n'_3 = n_3$, and we shall have

$$v_o = \frac{n'_1}{2} t_1 + \frac{n_2}{2} t_2 + \frac{n_3}{2} t_3 \quad (64)$$

where

$$n'_1 + n_2 + n_3 = 0.$$

Now since $v_{o2} = n_2 t_{11}/2$, we may choose $t_3 = 0$ in (59) and find

$$t'_1 = -n_2 t_2.$$

Hence the only independent solution to (64) may be taken to be $v_o = 0$, and there is the group

$$\{\sigma'_3 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_c\}. \quad \mathfrak{I}^1$$

b) \mathfrak{I}^2 .

\mathfrak{I}^2 is of the form

$$\{\sigma'_2 | t_2/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_c\}$$

and the conditions to be satisfied are

$$\sigma_3^{-1} \cdot (\sigma_2 - \epsilon) \cdot v_o = t_2/2 + \Gamma_c \quad (65)$$

$$\sigma_3^{-1} \cdot (\sigma'_2 - \epsilon) \cdot v_o = t_2/2 + \Gamma_c \quad (66)$$

or

$$2v_{o2} = n_2 t_{11} \quad (65a)$$

$$2v_{o3} = n_3 t_{11}$$

$$2v_{o1} = (n'_1 + \frac{1}{2}) t_{11} \quad (66a)$$

$$2v_{o3} = n'_3 t_{11}.$$

The condition

$$(n'_1 + \frac{1}{2} + n_2 + n_3) = 0$$

may not be satisfied for any values of the integers. Hence there are no new groups.

c) \mathfrak{I}^3 .

\mathfrak{I}^3 is of the form

$$\{\sigma'_2 | t_3/2\}, \{\sigma_3 | t_1/2\}, \{\epsilon | \Gamma_c\},$$

and the conditions are

$$\sigma_3^{-1} \cdot [t_1/2 + (\sigma_3 - \epsilon) \cdot v_o] = t_3/2 + \Gamma_c \quad (67)$$

$$\sigma_3^{-1} \cdot [t_3/2 + (\sigma'_2 - \epsilon) \cdot v_o] = (t_1 + t_3)/2 + \Gamma_c \quad (68)$$

$$2v_{o2} = t_{11}/2 + n_2 t_{11} \quad (67a)$$

$$2v_{o3} = n_3 t_{11}$$

$$\begin{aligned} 2v_{o1} &= n'_1 t_{11} \\ 2v_{o3} &= n'_3 t_{11}. \end{aligned} \quad (68a)$$

Since the condition

$$(n'_1 + n_2 + \frac{1}{2} + n_3) = 0$$

may not be met with, there are no new groups.

d) \mathfrak{B}^4 .

\mathfrak{B}^4 may be chosen as

$$\{\sigma'_2 \mid (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_3 \mid (t_1 + t_2)/2\}, \{\varepsilon \mid \Gamma_c\}$$

and the conditions are

$$\sigma_3^{-1} \cdot [(t_1 + t_2)/2 + (\sigma_2 - \varepsilon) \cdot v_o] = (t_2 + t_3)/2 + \Gamma_c \quad (69)$$

$$\sigma_3^{-1} \cdot [(t_2 + t_3)/2 + (\sigma_2 - \varepsilon) \cdot v_o] = (t_1 + t_3)/2 + \Gamma_c \quad (70)$$

or

$$2v_{o2} = n_3 t_{11} \quad (69a)$$

$$2v_{o3} = n_3 t_{11}$$

$$2v_{o1} = n'_1 t_{11} \quad (70a)$$

$$2v_{o3} = n'_3 t_{11}.$$

As in a), there is the group

$$\{\sigma'_3 \mid 0\}, \{\sigma_2 \mid (t_1 + t_2)/2\}, \{\varepsilon \mid \Gamma_c\}. \quad \mathfrak{Z}^4$$

e) \mathfrak{B}^4 .

The group \mathfrak{B}^4 is

$$\{\sigma'_2 \mid 0\}, \{\sigma_2 \mid 0\}, \{\varepsilon \mid \Gamma_c\}$$

for which we must satisfy

$$\begin{aligned} 0 &= (n_1 - n_2) t_{11} \\ 2v_{o2} &= (n_1 + n_2 + n_3) t_{11} \end{aligned} \quad (71)$$

$$\begin{aligned} 2v_{o3} &= n_3 t_{11} \\ 2v_{o1} &= (n'_1 - n'_2) t_{11} \\ 0 &= (n'_1 + n'_2 + n'_3) t_{11} \end{aligned} \quad (72)$$

$$2v_{o3} = n'_3 t_{11}.$$

The solutions of these are

$$\begin{aligned} v_{o1} &= (n'_1 - n'_2) t_{11}/2 \\ v_{o2} &= -(n'_1 + n'_2) t_{11}/2 \\ v_{o3} &= -(n'_1 + n'_2) t_{11}/2. \end{aligned}$$

The condition on the sum of the components of v_o requires that

$$n'_1 = -3n'_2$$

and the only independent case is that for which $v_o = 0$. Hence there is the group

$$\{\sigma'_3 \mid 0\}, \{\sigma_2 \mid 0\}, \{\varepsilon \mid \Gamma'_c\}. \quad \mathfrak{Z}^2$$

f) \mathfrak{B}^8 .

Since \mathfrak{B}^8 is of the form

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | I''_c\}$$

the conditions to be satisfied are

$$\begin{aligned} 0 &= n_1 t_{11} \\ 2v_{o2} &= (n_1 + 2n_2) t_{11} \\ 2v_{o3} &= (n_1 + 2n_3) t_{11} \end{aligned} \quad (73)$$

$$\begin{aligned} 2v_{o1} &= n'_1 t_{11} \\ 0 &= (n'_1 + 2n'_2) t_{11} \\ 2v_{o3} &= (n'_1 + 2n'_3) t_{11} \end{aligned} \quad (74)$$

so that

$$\begin{aligned} v_{o1} &= n'_2 t_{11} \\ v_{o2} &= n_2 t_{11} \\ v_{o3} &= (n'_2 + n'_3) t_{11} \end{aligned}$$

where

$$(2n'_2 + n_2 + n'_3) = 0.$$

Choosing $t_3 = 0$ in (58a), we find $t' = n_2 t_2$, and the single group is

$$\{\sigma'_3 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | I''_c\}. \quad \mathfrak{T}^3$$

g) \mathfrak{B}^9 .

\mathfrak{B}^9 is of the form

$$\{\sigma'_2 | t_3/2\}, \{\sigma_2 | t_2/2\}, \{\varepsilon | I''_c\}$$

and the conditions are

$$\sigma'^{-1}_3 \cdot [t_2/2 + (\sigma_2 - \varepsilon) \cdot v_o] = t_3/2 + I''_c \quad (75)$$

$$\sigma'_3 \cdot [t_3/2 + (\sigma'_2 - \varepsilon) \cdot v_o] = (2t_1 - t_2 - t_3)/2 + I''_c \quad (76)$$

which are easily seen to be identical with (73) and (74). Hence the single group is

$$\{\sigma'_3 | 0\}, \{\sigma_2 | t_2/2\}, \{\varepsilon | I''_c\}. \quad \mathfrak{T}^5$$

2. T^h .

The group T^h may be generated from T by augmenting this with the inversion ι . Since V^h is a subgroup of T^h , the only allowed values of $v(i)$ in the operator containing ι will be those appearing in the groups V^h . Since ι commutes with σ'_3 , we must fulfill the condition

$$(\sigma'_3 - \varepsilon) \cdot v(\iota) = I' \quad (77)$$

where

$$(\sigma'_3 - \varepsilon) = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

a) \mathfrak{I}^1 .

Since \mathfrak{I}^1 was derived by augmenting \mathfrak{B}^1 , the only possible values of $v(\mathfrak{t})$ are given by (III, 39a), which retain the same form when Γ_c is substituted for Γ_v . Of these, only 0 and $(\mathfrak{t}_1 + \mathfrak{t}_2 + \mathfrak{t}_3)/2$ satisfy (77) and there are the groups

$$\begin{aligned} \{\mathfrak{t} | 0\}, \{\mathfrak{d}'_3 | 0\}, \{\mathfrak{d}_3 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\} & \quad \mathfrak{I}_h^1 \\ \{\mathfrak{t} | (\mathfrak{t}_1 + \mathfrak{t}_2 + \mathfrak{t}_3)/2\}, \{\mathfrak{d}'_3 | 0\}, \{\mathfrak{d}_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\} & \quad \mathfrak{I}_h^2 \end{aligned}$$

b) \mathfrak{I}^4 .

Since \mathfrak{I}^4 was derived from \mathfrak{B}^4 , the only allowed values of $v(\mathfrak{t})$ are 0 and $\mathfrak{t}_1/2$. Only the first of these satisfies (77) and there is the group

$$\{\mathfrak{t} | 0\}, \{\mathfrak{d}'_3 | 0\}, \{\mathfrak{d}_2 | (\mathfrak{t}_1 + \mathfrak{t}_2)/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\}. \quad \mathfrak{I}_h^6$$

c) \mathfrak{I}^2 .

The group \mathfrak{I}^2 is based upon \mathfrak{B}^7 for which the only values of $v(\mathfrak{t})$ to be considered are 0 and $(\mathfrak{t}_1 - \mathfrak{t}_2)/2$. Both of these satisfy (77) and lead to the groups

$$\begin{aligned} \{\mathfrak{t} | 0\}, \{\mathfrak{d}'_3 | 0\}, \{\mathfrak{d}_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_c\} & \quad \mathfrak{I}_h^3 \\ \{\mathfrak{t} | (\mathfrak{t}_1 - \mathfrak{t}_2)/2\}, \{\mathfrak{d}'_2 | 0\}, \{\mathfrak{d}_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_c\} & \quad \mathfrak{I}_h^4 \end{aligned}$$

d) \mathfrak{I}^3 .

In \mathfrak{B}_h^{25} and \mathfrak{B}_h^{26} , the independent values of $v(\mathfrak{t})$ are 0 and $\mathfrak{t}_2/2$ of which only the first satisfies (77). The group is

$$\{\mathfrak{t} | 0\}, \{\mathfrak{d}'_3 | 0\}, \{\mathfrak{d} | 0\}_2, \{\varepsilon | \Gamma'_c\}. \quad \mathfrak{I}_h^5$$

e) \mathfrak{I}^5 .

In \mathfrak{B}_h^{27} and \mathfrak{B}_h^{28} , the values of $v(\mathfrak{t})$ are the same as in d) so there is a group

$$\{\mathfrak{t} | 0\}, \{\mathfrak{d}'_4 | 0\}, \{\mathfrak{d}_2 | \mathfrak{t}_2/2\}, \{\varepsilon | \Gamma''_c\}. \quad \mathfrak{I}_h^7$$

3. T^d .

The group T^d may be derived from T by augmenting this with \mathfrak{d}_4^0 . The invariant space of this has dimensionality zero so that $v_0 = v$. Since $\mathfrak{d}_4^{01} = \mathfrak{d}_2$ the first condition to be met with is that

$$\{\mathfrak{d}_4^{01} | (\mathfrak{d}_4^0 + \varepsilon) \cdot v(\mathfrak{d}_4^0)\} = \{\mathfrak{d}_2 | v(\mathfrak{d}_2) + \Gamma\}. \quad (78)$$

Moreover, since

$$\mathfrak{d}_4^{0-1} \cdot \mathfrak{d}_3 \cdot \mathfrak{d}_4^0 = \mathfrak{d}_3''$$

where

$$\mathfrak{d}_3'' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}^*$$

we must have

$$(\mathfrak{d}'_3 - \varepsilon) \cdot v(\mathfrak{d}_4^0) = \mathfrak{d}_4^0 \cdot v(\mathfrak{d}_3'') + \Gamma. \quad (79)$$

a) \mathfrak{I}^1 .

In \mathfrak{I}^1 , $\mathbf{v}(\sigma_2) = \mathbf{0}$, whence $\mathbf{v}(\sigma_4^0)$ must satisfy

$$(\sigma_4^0 + \varepsilon) \cdot \mathbf{v}(\sigma_4^0) = \Gamma_c \quad (80)$$

or

$$\begin{aligned} v_2 - v_3 &= n_2 t_2 \\ v_2 + v_3 &= n_3 t_3. \end{aligned} \quad (80a)$$

Hence

$$\begin{aligned} v_2 &= -(n_2 + n_3) t_{11}/2 \\ v_3 &= -(n_2 - n_3) t_{11}/2 \end{aligned} \quad (80b)$$

and v_1 is arbitrary. The independent cases of (80b) are $\mathbf{0}$ and $(t_2 + t_3)/2$.

Now $\mathbf{v}(\sigma_3'') = \mathbf{0}$, so we must have

$$(\sigma_3' - \varepsilon) \cdot \mathbf{v}(\sigma_4^0) = \mathbf{0}. \quad (81b)$$

This is satisfied by

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ and } \begin{pmatrix} t_{11}/2 \\ t_{11}/2 \\ t_{11}/2 \end{pmatrix}$$

so the groups are

$$\begin{aligned} \{\sigma_4^0 | \mathbf{0}\}, \{\sigma_3' | \mathbf{0}\}, \{\sigma_2 | \mathbf{0}\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\} & \quad \mathfrak{I}_d^1 \\ \{\sigma_4^0 | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_3' | \mathbf{0}\}, \{\sigma_2 | \mathbf{0}\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\} & \quad \mathfrak{I}_d^4 \end{aligned}$$

b) \mathfrak{I}^4 .

In \mathfrak{I}^4 the element containing σ_2 is $\{\sigma_2 | (t_1 + t_2)/2\}$ so $\mathbf{v}(\sigma_4^0)$ must satisfy

$$(\sigma_4^0 - \varepsilon) \cdot \mathbf{v}(\sigma_4^0) = (t_1 + t_2)/2 + \Gamma_c. \quad (82)$$

Again v_1 is arbitrary and

$$\begin{aligned} b_2 &= (n_2 + n_3 + 1) t_{11}/2 \\ b_3 &= -(n_2 - n_3) t_{11}/2. \end{aligned} \quad (82a)$$

The independent values of (82a) are $t_2/2$ and $t_3/2$. No value of v_1 will allow $\mathbf{v}(\sigma_4^0)$ to satisfy

$$(\sigma_3' - \varepsilon) \cdot \mathbf{v} = \frac{t_1}{2} + \frac{t_3}{2} + \Gamma_c \quad (83)$$

so there are no new groups.

c) \mathfrak{I}^2 .

In \mathfrak{I}^2 , we have $\mathbf{v}(\sigma_2) = \mathbf{0}$, so $\mathbf{v}(\sigma_4^0)$ must satisfy

$$(\sigma_4^0 + \varepsilon) \cdot \mathbf{v}(\sigma_4^0) = \Gamma_c' \quad (84)$$

and it is found that v_1 is arbitrary and

$$\begin{aligned} v_2 &= (n_2 + n_3) t_{11} \\ v_3 &= -n_2 t_{11} \end{aligned} \quad (84a)$$

the independent cases being 0 and $(t_1 + t_2)/2$. These indicate that the only allowed values of v_1 will be 0 and $(t_1 - t_2)/2$ which are not independent of the values of v_2 and v_3 .

The condition

$$(\sigma'_3 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma'_c \quad (85)$$

is satisfied by both of the values of v derived from (84a) and there are the groups

$$\begin{aligned} &\{\sigma_4^0 | 0\}, \{\sigma'_3 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_c\} && \mathfrak{I}_d^2 \\ &\{\sigma_4^0 | (t_1 + t_2)/2\}, \{\sigma_3 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_c\}. && \mathfrak{I}_d^5 \end{aligned}$$

d) \mathfrak{I}^3 .

The group \mathfrak{I}^3 contains the generating element $\{\sigma_2 | 0\}$ and the first condition to be satisfied is

$$(\sigma_4^0 + \varepsilon) \cdot v(\sigma_4^0) = \Gamma''_c \quad (86)$$

whence

$$\begin{aligned} b_2 &= (n_2 + n_3)t_{11} \\ b_3 &= -(n_2 - n_3)t_{11}. \end{aligned} \quad (86a)$$

The independent values of (86a) are 0 and $(t_2 + t_3)/2$, so it is seen that v_1 may be taken to be zero.

The condition

$$(\sigma'_3 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma''_c \quad (87)$$

is satisfied only with $v = 0$, so there is the group

$$\{\sigma_4^0 | 0\}, \{\sigma'_3 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma''_c\}. \quad \mathfrak{I}_d^3$$

e) \mathfrak{I}^5 .

In augmenting \mathfrak{I}^5 , we must have

$$(\sigma_4^0 + \varepsilon) \cdot v(\sigma_4^0) = t_2/2 + \Gamma''_c \quad (88)$$

which leads to

$$\begin{aligned} v_2 &= (n_2 + \frac{1}{2} + n_3)t_{11} \\ v_3 &= -(n_2 - (n_3 - \frac{1}{2}))t_{11}. \end{aligned} \quad (88a)$$

The independent values are

$$\frac{t_2 + 3t_3}{4}, \frac{3t_2 + t_3}{4}.$$

The second condition becomes

$$(\sigma'_3 - \varepsilon) \cdot v = \frac{t_3}{2} + \Gamma''_c$$

and is satisfied with

$$v = \begin{pmatrix} t_{11}/2 \\ -t_{11}/2 \\ -3t_{11}/2 \end{pmatrix}$$

so there is the group

$$\{\sigma_4^0 | (t_1 - t_2)/2\}, \{\sigma_3' | 0\}, \{\sigma_2 | t_2/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_c''\}. \quad \mathfrak{I}_d^6$$

4. \mathfrak{D} .

The group \mathfrak{D} may be derived from T by augmenting with the fourfold rotation

$$\sigma_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Since $\sigma_4^2 = \sigma_2$ we must have

$$(\sigma_4 + \varepsilon) \cdot v(\sigma_4) = v(\sigma_4) + \Gamma. \quad (89)$$

Moreover,

$$\sigma_4^{-1} \cdot \sigma_3' \cdot \sigma_4 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} = \sigma_3'' = \sigma_3'^2 \cdot \sigma_2.$$

So we must have

$$(\sigma_3' - \varepsilon) \cdot v(\sigma_4) = \sigma_4(\sigma_3'') + \Gamma. \quad (90)$$

a) \mathfrak{I}_1 .

In \mathfrak{I}_1 , we have $v(\sigma_2)$ and $v(\sigma_3'') = 0$. Hence we must satisfy

$$(\sigma_4 + \varepsilon) \cdot v(\sigma_4) = \Gamma_c \quad (91)$$

$$(\sigma_3' - \varepsilon) \cdot v(\sigma_4) = \Gamma_c. \quad (92)$$

The solution of (91) is

$$\begin{aligned} v_1 &= n_1 t_{11}/2 \\ v_2 &= (n_2 + n_3) t_{11}/2 \\ v_3 &= -(n_2 - n_3) t_{11}/2 \end{aligned} \quad (91a)$$

the independent cases being

$$0, t_1/2, (t_2 + t_3)/2, (t_1 + t_2 + t_3)/2.$$

Only the first and last satisfy (92), however, so there are the groups

$$\{\sigma_4 | 0\}, \{\sigma_3' | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\} \quad \mathfrak{D}^1$$

$$\{\sigma_4 | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_3' | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\}. \quad \mathfrak{D}^2$$

b) \mathfrak{I}^4 .

In \mathfrak{I}^4 , $v(\sigma_2) = (t_1 + t_2)/2$ and $v(\sigma_3'') = (t_2 + t_3)/2$ and the conditions become

$$(\sigma_4 + \varepsilon) \cdot v(\sigma_4) = (t_1 + t_2)/2 + \Gamma_c \quad (93)$$

$$(\sigma_3' - \varepsilon) \cdot v(\sigma_4) = (t_2 + t_3)/2 + \Gamma_c. \quad (94)$$

The solutions to the first are

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{2n_1 + 1}{4} t_{11} \\ v_2 &= \frac{2n_2 + 2n_3 + 1}{4} t_{11} \\ v_3 &= \frac{2n_2 - 2n_3 + 1}{4} t_{11} \end{aligned} \quad (93a)$$

and we need consider only

$$(\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 - \mathbf{t}_3)/4, (\mathbf{t}_1 + 3\mathbf{t}_2 - 3\mathbf{t}_3)/4, (3\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 - \mathbf{t}_3)/4, (3\mathbf{t}_1 + 3\mathbf{t}_2 - 3\mathbf{t}_3)/4.$$

The first and last of these satisfy (94), so there are the groups

$$\begin{aligned} \{\mathcal{d}_4 | (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 - \mathbf{t}_3)/4\}, \{\mathcal{d}'_3 | \mathbf{0}\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\} & \quad \mathfrak{D}^6 \\ \{\mathcal{d}_4 | 3(\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 - \mathbf{t}_3)/4\}, \{\mathcal{d}'_3 | \mathbf{0}\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\}. & \quad \mathfrak{D}^7 \end{aligned}$$

c) \mathfrak{I}^2 .

In \mathfrak{I}^2 we have $v(\mathcal{d}_2) = \mathbf{0}$, $v(\mathcal{d}'_3) = \mathbf{0}$ and the conditions become

$$(\mathcal{d}_4 + \varepsilon) \cdot v(\mathcal{d}_4) = \Gamma'_c \quad (95)$$

$$(\mathcal{d}'_3 - \varepsilon) \cdot v(\mathcal{d}_4) = \Gamma'_c. \quad (96)$$

The solution of (95) is

$$\begin{aligned} v_1 &= (n_1 - n_2)t_{11}/2 \\ v_2 &= (n_1 + n_2 + 2n_3)t_{11}/2 \\ v_3 &= -(n_1 + n_2)t_{11}/2 \end{aligned} \quad (95a)$$

and the independent cases are

$$\mathbf{0}, (\mathbf{t}_1 + 3\mathbf{t}_2 + 2\mathbf{t}_3)/4, (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2, (3\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 + 2\mathbf{t}_3)/4.$$

Only $\mathbf{0}$ and $(\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2$ satisfy (96), and the groups are

$$\begin{aligned} \{\mathcal{d}_4 | \mathbf{0}\}, \{\mathcal{d}'_3 | \mathbf{0}\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\} & \quad \mathfrak{D}^3 \\ \{\mathcal{d}_4 | (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2\}, \{\mathcal{d}'_3 | \mathbf{0}\}, \{\varepsilon | \Gamma'_c\}. & \quad \mathfrak{D}^4 \end{aligned}$$

d) \mathfrak{I}^3 .

For \mathfrak{I}^3 , the conditions to be satisfied are

$$(\mathcal{d}_4 + \varepsilon) \cdot v(\mathcal{d}_4) = \Gamma''_c \quad (97)$$

$$(\mathcal{d}'_3 - \varepsilon) \cdot v(\mathcal{d}_4) = \Gamma''_c. \quad (98)$$

The solution of the first is

$$\begin{aligned} v_1 &= n_1 t_{11}/2 \\ v_2 &= (n_1 + n_2 + n_3)t_{11} \\ v_3 &= -(n_2 - n_3)t_{11}. \end{aligned} \quad (97a)$$

The independent cases are

$$\mathbf{0}, (2\mathbf{t}_1 + 3\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_3)/4, (\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_3)/2, (2\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 + 3\mathbf{t}_3)/4$$

of which only $\mathbf{0}$ satisfies (98). The group is

$$\{\mathcal{d}_4 | \mathbf{0}\}, \{\mathcal{d}'_3 | \mathbf{0}\}, \{\varepsilon | \Gamma''_c\}. \quad \mathfrak{D}^5$$

e) \mathfrak{I}^5 .

For \mathfrak{I}^5 , the conditions are

$$(\mathcal{d}_4 + \varepsilon) \cdot v(\mathcal{d}_4) = \mathbf{t}_2/2 + \Gamma''_c \quad (99)$$

$$(\mathcal{d}_3 - \varepsilon) \cdot v(\mathcal{d}_4) = \mathbf{t}_2/2 + \Gamma''_c. \quad (100)$$

The solution of the first is

$$\begin{aligned} v_1 &= n_1 t_{11}/2 \\ v_2 &= (2n_1 + 2n_2 + 2n_3 + 1)t_{11}/2 \\ v_3 &= -(2n_2 - 2n_3 + 1)t_{11}/2 \end{aligned} \quad (99a)$$

and the independent cases are

$$(3t_2 + t_3)/4, (t_2 + 3t_3)/4, (t_1 + t_2 + t_3)/2, t_1/2.$$

The only value satisfying (100) is $(t_1 + t_2 + t_3)/2$ and there is the group

$$\{\sigma_4 | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma'_3 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_c\}. \quad \mathfrak{D}^8$$

5. O^h .

The group O^h may be derived from O by augmenting with the inversion. Hence we may derive the new groups from those of 4. by means of $\{\iota | v(\iota)\}$. Since T^h is a subgroup of C^h , we may use only those operators containing ι which were contained in the groups \mathfrak{Z}_h^n . Moreover, since ι commutes with all elements, these must satisfy

$$(\sigma_4 - \varepsilon) \cdot v(\iota) = -2v(\sigma_4) + \Gamma. \quad (101)$$

a) \mathfrak{D}^1 .

The group \mathfrak{D}^1 contains \mathfrak{Z}^1 as a subgroup and the allowed values of $v(\iota)$ are $0, (t_1 + t_2 + t_3)/2$. The condition (101) becomes

$$(\sigma_4 - \varepsilon) \cdot v(\iota) = \Gamma_c \quad (102)$$

which is satisfied by both values of $v(\iota)$. The groups are

$$\begin{aligned} \{\iota | 0\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\sigma'_3 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\} & \quad \mathfrak{D}_h^1 \\ \{\iota | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\sigma'_3 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\} & \quad \mathfrak{D}_h^2 \end{aligned}$$

b) \mathfrak{D}^2 .

For \mathfrak{D}^2 the condition is identical with (102) and the possible values are the same. Hence the groups are

$$\begin{aligned} \{\iota | 0\}, \{\sigma_4 | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma'_3 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\} & \quad \mathfrak{D}_h^3 \\ \{\iota | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_4 | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma'_3 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_c\} & \quad \mathfrak{D}_h^4 \end{aligned}$$

c) \mathfrak{D}^3 .

The group \mathfrak{D}^3 contains \mathfrak{Z}^2 as a subgroup for which the allowed values of $v(\iota)$ are 0 and $(t_1 - t_2)/2$. The condition to be satisfied is

$$(\sigma_4 - \varepsilon) \cdot v(\iota) = \Gamma'_c \quad (103)$$

for which both of the foregoing values are solutions. Hence the groups are

$$\begin{aligned} \{\iota | 0\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\sigma_3 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_c\} & \quad \mathfrak{D}_h^5 \\ \{\iota | (t_1 - t_2)/2\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\sigma_3 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_c\} & \quad \mathfrak{D}_h^6 \end{aligned}$$

d) \mathfrak{D}^4 .

\mathfrak{D}^4 contains \mathfrak{I}^2 as a subgroup and since the condition to be satisfied is the same as (104), there are the groups

$$\begin{aligned} \{\iota | 0\}, \{\sigma_4 | (t_1 + t_2)/2\}, \{\sigma'_3 | 0\}, \{\epsilon | I'_c\} & \quad \mathfrak{D}_h^7 \\ \{\iota | (t_1 + t_2)/2\}, \{\sigma_4 | (t_1 + t_2)/2\}, \{\sigma'_3 | 0\}, \{\epsilon | I'_c\}. & \quad \mathfrak{D}_h^8 \end{aligned}$$

e) \mathfrak{D}^5 .

\mathfrak{D}^5 contains \mathfrak{I}^3 as a subgroup for which the only allowable value of $v(\iota)$ is 0. The condition

$$(\sigma_4 - \epsilon) \cdot v(\iota) = I''_c \quad (104)$$

is obviously fulfilled, and there is the group

$$\{\iota | 0\}, \{\sigma_4 | 0\}, \{\sigma'_3 | 0\}, \{\epsilon | I''_c\}. \quad \mathfrak{D}_h^9$$

f) $\mathfrak{D}^6, \mathfrak{D}^7$.

\mathfrak{D}^6 and \mathfrak{D}^7 contain \mathfrak{I}^4 as a subgroup and the only allowable value of $v(\iota)$ is 0. The condition to be satisfied is

$$(\sigma_4 - \epsilon) \cdot v(\iota) = (t_1 + t_2 + t_3)/2 + I'_c \quad (105)$$

in both cases, so there are no new groups.

g) \mathfrak{D}^8 .

The group \mathfrak{D}^8 contains \mathfrak{I}^5 as a subgroup, and in this case we have $v(\iota) = 0$. The condition to be satisfied is the same as (105), so the group is

$$\{\iota | 0\}, \{\sigma_4 | (t_1 + t_2 + t_3)/4\}, \{\sigma'_3 | 0\}, \{\epsilon | I''_c\}. \quad \mathfrak{D}_h^{10}$$

Conclusion.

In conclusion it may be added that the irreducible representation of the foregoing space groups may be derived along straightforward lines using the material which has been presented in the preceding papers¹⁾. Since these are of value in quantum mechanical investigations connected with the solid state, it is hoped that such investigations will be stimulated to some extent by these formal developments.

1) Seitz, F., *Annals of Math.* **37** (1936) 17.

Received 22 January 1934.

The Crystal Structure of Anhydrous Sodium Chromate, Na_2CrO_4 .

By J. J. Miller, University of Texas.

1. Introduction.

According to the crystallographic data recorded by Groth¹), anhydrous sodium chromate is rhombic bipyramidal, has a specific gravity of 2.710—2.736, well defined cleavage along the *b*-face, and an axial ratio *a* : *b* : *c* of .4643 : 1 : .7991. These data would seem to indicate that the crystal is isomorphous with sodium sulphate.

Some of the above data have been found to be in error. The purpose of this investigation was to determine the complete crystal structure of anhydrous sodium chromate, Na_2CrO_4 .

2. Experimental Methods.

The crystals used in this work were grown from an aqueous solution which was kept at a temperature of 76° C. It is stated in the works of Mellor²) that sodium chromate is anhydrous if it comes out of solution at a temperature above 68° C. Samples of the crystals used were tested for water of crystallization by heating. The powdered samples did not lose weight when heated. The crystals used were evidently anhydrous.

The data used were taken from reflection photographs of an oscillating crystal. The oscillations were between zero and thirty degrees. Reflecting planes were identified by the usual reciprocal lattice method, use being made of the convenient ruler and chart method devised by LaCoste³). Calcite was used in making the comparison photographs for determination of the size of the unit cell.

3. The Unit Cell and Space Group.

From comparison photographs the dimensions of the unit cell, containing four molecules of Na_2CrO_4 , were found to be:

$$a = 5.91 \text{ \AA}, \quad b = 9.23 \text{ \AA}, \quad c = 7.20 \text{ \AA}.$$

The density, calculated from these dimensions, is 2.727. This is in good agreement with the value of specific gravity given in the crystallographic data. The specific gravity, measured by weighing in air and toluene,

1) Groth, P., *Chemische Krystallogr.*, Leipzig 1908.

2) Mellor, J. W., *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. 3) LaCoste, L. J. B., *R. S. I.* **3** (1932) 356.

was found to be 2.73. The axial ratio, $.641 : 1 : .779$, does not at all agree with the crystallographic data.

The following sets of reflections were found to be absent: $hk0$ if $h + k$ is odd, $0kl$ if k is odd, and $h0l$ if $h + l$ is odd. The base centered, face centered, and body centered orthorhombic space groups were eliminated by planes present. Not very many of the simple orthorhombic space groups could thus be eliminated, but only one of them required all of the observed absences, namely $V_h^6 - Pbnn$. It is on the basis of this space group that the structure has been determined.

The eight equivalent positions for this space group, when the origin is shifted to the center of symmetry, are as follows: $\pm(xyz)$, $\pm(\bar{x}, \frac{1}{2}-y, -z)$, $\pm(\frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}-z)$ and $\pm(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2})$. Two sets of special positions used in this determination are: $\pm(u, \frac{1}{4}, 0)$ $\pm(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ and $\pm(\frac{1}{4}, v, \frac{1}{4})$ $\pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}-v, \frac{3}{4})$. Into these positions must be placed four atoms of chromium, eight atoms of sodium, and sixteen atoms of oxygen.

4. Determination of Parameters.

The chromium parameters were determined first. Since there are but four atoms in this group they must occupy special positions. To determine these positions two types of reflections were studied; the ones of greatest intensity to which all types of atoms must have contributed and the ones corresponding to large values of $\sin \theta$ for which the scattering power of sodium and oxygen are small in comparison with that of chromium. To the first group belong the following: 200, 400, 004, 130, and 330. Outstanding reflections belonging to the second group are: 027, 029, 084, 083, 800, 008, 194, 195, 0400, and 0402. The intensities of these reflections indicate that the chromium atoms are in the special positions $\pm(\frac{1}{4}, v, \frac{1}{4})$ $\pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}-v, \frac{3}{4})$. Furthermore, $\sin 2v$, $\sin 3v$, $\sin 8v$, $\cos 9v$ and $\cos 10v$ should be large. This indicates that the value of v should be about 35° or 36° . The presence of the very weak 0404 reflection makes 35° the logical choice.

In the determination of the sodium parameters it was kept in mind that the separation of the atoms should be sufficiently large and that the observed intensities should correspond to the calculated structure factor values. In the study of the intensities of the lines on the photographic plate it was observed that the 004 reflection is more intense than the 002. This indicates that the value of the "z" parameter of at least one sodium group is near zero. The intensity of the 006 reflection further indicates that the other sodium must be near 90° along c . The best agreement was obtained when one sodium group was placed in the special positions

$\pm(\frac{1}{4}, v, \frac{1}{4}) \pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}-v, \frac{3}{4})$ with $v = 162^\circ$ and the other group in the special positions $\pm(u, \frac{1}{4}, 0) \pm(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ with $u = -90^\circ$.

In determining the oxygen parameters three conditions were kept in mind: (1) oxygen atoms must surround the chromium atoms tetrahedrally, (2) they must be well separated from the sodium atoms and from oxygen atoms of other tetrahedra, and (3) the observed intensities must check the calculated values. These three conditions were best satisfied when the oxygen atoms were placed in two general positions with the following parameters: for O_1 $x = 10^\circ$, $y = 72^\circ$, and $z = 90^\circ$; for O_2 $x = 90^\circ$, $y = 0^\circ$, and $z = 25^\circ$.

In table I are listed the parameters for all the atoms. Figure 1 shows the projection on the b -face.

Table I.
Parameters (in degrees).

Atom	x	y	z
Na_1	90	162	90
Na_2	-90	90	0
Cr	90	35	90
O_1	10	72	90
O_2	90	0	25

Tables II, III, IV, and V show the observed intensities and calculated structure factor values for the reflections observed. The data for the "F" curve for chromium used in calculating structure factor values were taken from Zachariasen¹), for oxygen from West²) and for sodium from Wyckoff³).

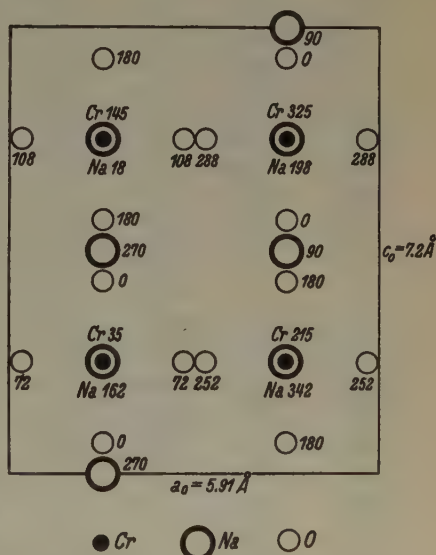


Fig. 1. Projection upon the b -face. The numbers represent the positions along b ($b = 9.23$ Å) in degrees.

- 1) Zachariasen, W. H., Z. Kristallogr. 80 (1931) 164.
- 2) West, J., Z. Kristallogr. 74 (1930) 306.
- 3) Wyckoff, R. W. G., The Structure of Crystals.

Table II. Calculated Structure Factors for ($hk0$) Zone.

Indices	$\sin \theta$	Observed intensity	$ F $	Indices	$\sin \theta$	Observed intensity	$ F $
110	.072	w	30	280	.328	m	42
020	.077	w	30	460	.332	w+	-37
200	.120	vs	-146	190	.352	m-	-39
130	.130	vs	126	600	.360	m	-70
220	.144	s	-88	620	.368	w	-27
040	.154	m-	37	0100	.386	m	43
330	.215	s	-103	390	.388	w+	29
060	.231	m	-44	640	.390	vw	11
400	.240	vs	133	710	.422	vw	-9
420	.251	w	22	660	.425	w+	33
260	.260	m+	55	1110	.429	w	22
350	.260	nil	4	730	.434	m	-51
510	.302	w	29	3110	.456	w	15
080	.308	vw	14	800	.480	m	52
530	.320	m+	61				

Table III. Calculated Structure Factors for ($0kl$) Zone.

Indices	$\sin \theta$	Observed intensity	$ F $	Indices	$\sin \theta$	Observed intensity	$ F $
020	.077	w	30	064	.307	m	-56
021	.092	s	82	080	.308	vw	14
002	.098	s	-96	081	.312	m+	61
040	.154	m-	37	082	.324	w	33
041	.162	w	-22	046	.330	w	25
023	.165	s	-66	083	.350	m+	55
042	.183	s	70	027	.351	m	-41
004	.196	vs	144	0100	.386	m	43
024	.210	w	-11	008	.392	m	56
043	.210	vw	12	0102	.398	m	-42
060	.231	m	-44	028	.399	vw	-6
061	.237	w	-28	0103	.413	vw	7
044	.246	vw	-12	048	.420	w	-24
062	.252	m	39	029	.448	m-	34
025	.256	m+	50	068	.452	m	-43
063	.275	w	27	0010	.490	w+	-41
045	.292	nil	3	0210	.496	vw	-17
006	.294	s	-78	0410	.513	w	23
026	.303	m	-42				

Table IV. Calculated Structure Factors for ($h0l$) Zone.

Indices	$\sin \theta$	Observed intensity	$ F $	Indices	$\sin \theta$	Observed intensity	$ F $
002	.098	s	-96	206	.318	m	44
200	.120	vs	-146	600	.360	m	-70
004	.196	vs	144	602	.374	w	27
204	.230	s-	-67	008	.392	m	56
400	.240	vs	133	208	.410	w+	-36
402	.260	m	-52	604	.410	m	-46
006	.294	s	-78	0010	.490	w+	-41

Table V. Calculated Structure Factors for (hkl) Reflections.

Indices	$\sin \theta$	Observed intensity	$ F $	Indices	$\sin \theta$	Observed intensity	$ F $
112	.121	s	-95	533	.354	w	37
311	.191	w+	-35	514	.360	w	26
312	.208	m	50	193	.381	w	-26
114	.209	vw	22	515	.390	w	33
115	.256	m	43	481	.394	m	-47
352	.282	w	36	118	.398	vw	18
116	.302	m	-48	157	.398	w	32
511	.307	w	35	516	.422	w	-28
512	.318	m+	-54	195	.428	m	40
226	.326	m	61	625	.442	w	-28
372	.338	m	-46	338	.447	w+	-38
513	.338	vw	-9	626	.471	w	30
425	.352	m-	39	1110	.496	vw	16
191	.354	m	46				

5. Discussion of the Structure.

The four oxygen atoms surrounding each chromium atom (two O_1 and two O_2) form a nearly regular tetrahedron with chromium near the center. The $Cr-O$ distances are 1.58 Å, 1.58 Å, 1.62 Å, and 1.62 Å. The average $Cr-O$ distance in the same tetrahedron is 1.6 Å, while the $O-O$ distance is 2.61 Å. This is in good agreement with the values determined by Zachariasen¹⁾ for potassium chromate.

Each Na_1 atom is surrounded by six oxygen atoms (two O_1 at 2.82 Å, two O_1 at 2.55 Å, and two O_2 at 2.37 Å) at an average distance of 2.58 Å. Each Na_2 atom is surrounded by six oxygen atoms (four O_1 at 2.44 Å and two O_2 at 2.36 Å) at an average distance of 2.41 Å. This last average is very close to the minimum separation of sodium and oxygen according

1) Zachariasen, W. H., Z. Kristallogr. 80 (1931) 164.

to the formulae of Zachariasen¹), but this is not surprising. The unit cell is small and the crystal is not very stable. Specimens used had to be kept covered with vaseline to prevent their collecting water from the atmosphere.

The minimum $Na - Na$ distance is 3.3 Å, the minimum $Cr - Na$ distance is 3.25 Å, the minimum $Cr - Cr$ distance is 4.56 Å, and the minimum $O - O$ distance for oxygens of different tetrahedra is 3.2 Å.

Since anhydrous sodium chromate does not belong to the facecentered orthorhombic group it cannot be isomorphous with sodium sulphate.

6. Summary.

Anhydrous sodium chromate is built upon the holohedral type of the simple orthorhombic lattice. It belongs to the space group $D_{2h}^6 - Pbnn$. The unit cell, containing four molecules of Na_2CrO_4 , has the dimensions:

$$a = 5.91 \text{ Å}, \quad b = 9.23 \text{ Å}, \quad c = 7.20 \text{ Å}.$$

The four chromium atoms are in the special positions: $\pm(\frac{1}{4}, v, \frac{1}{4}) \pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{2} - v, \frac{3}{4})$ with $v = 35^\circ$. The eight sodium atoms are in two sets of special positions. One group of sodium atoms occupies the special positions $\pm(\frac{1}{4}, v, \frac{1}{4}) \pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{2} - v, \frac{3}{4})$ with $v = 162^\circ$; the other group occupies the special positions $\pm(u, \frac{1}{4}, 0) \pm(\frac{1}{2} - u, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ with $u = -90^\circ$. The sixteen oxygen atoms, which surround the chromium atoms tetrahedrally at an average distance of 1.6 Å, occupy two sets of general positions $\pm(xyz) \pm(x, \frac{1}{2} - y, -z) \pm(\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z) \pm(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2})$ with the following parameters: $x_1 = 10^\circ$, $y_1 = 72^\circ$, $z_1 = 90^\circ$, $x_2 = 90^\circ$, $y_2 = 0^\circ$, and $z_2 = 25^\circ$.

1) Zachariasen, W. H., Z. Kristallogr. 80 (1931) 144.

Crystal Structure Laboratory, Department of Physics, University of Texas, Austin, Texas.

Received 14 February 1936.

Zur Kenntnis des Trithioharnstoffcuprochlorids.

Von W. Minder und E. Stocker in Bern.

Zusammenfassung.

Die chemischen Eigenschaften und Bildungsbedingungen der Verbindung Trithioharnstoffcuprochlorid werden beschrieben. Ferner werden die morphologischen und optischen Daten angegeben und einige Angaben über den Aufbau gemacht. Daraus scheint sich zu ergeben, daß die Koordinationsverhältnisse in Lösung nicht dieselben sind wie in der festen Phase.

I. Chemische Tatsachen. (E. St.)

Bei der Verwendung von Thioharnstoff-Cuprochloridlösungen für einen besonderen Zweck wurde der eine von uns (E. St.) auf eine schön kristallisierende Substanz aufmerksam, die sich aus übersättigter Lösung in großen farblosen, namentlich unter der Flüssigkeit stark lichtbrechenden Individuen abscheiden kann. Sie erwies sich als die schon lange bekannte Verbindung $\text{CuCl} \cdot 3\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ und gehört zu einer Klasse von komplexen Thioharnstoff-Cuprosalzen, von der B. Rathke¹⁾ drei Vertreter mit 1, 2 und 3 Molekeln Thioharnstoff auf ein Molekül Cuprochlorid entdeckt und zuerst näher untersucht hat.

Rosenheim und Loewenstamm²⁾ haben diese Verbindungen später als Salze mit komplexen Kationen formuliert und weitere Beispiele mit anderen Anionen beschrieben, ohne indessen genauere Vorstellungen über ihre Konstitution zu entwickeln.

In einer ausführlichen Untersuchung, die sich namentlich auch auf das Verhalten der Verbindungen in Lösung und den Mechanismus ihrer Bildung bezog, hat um die gleiche Zeit V. Kohlschütter (zusammen mit C. Brittlebank³⁾) gezeigt, daß sich alle erhaltenen Salze in eine experimentell gut begründete systematische Beziehung bringen lassen, wenn dem $\text{Cu}(1)$ -Ion in ihnen die Koordinationszahl 3 zugeschrieben und angenommen wird, daß die koordinative Bindung von $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ an $\text{Cu}(1)$ durch das S-Atom vermittelt wird, was aus verschiedenen chemischen Gründen wahrscheinlich ist.

Die drei Verbindungen von Rathke stellen dann wohl zu unterscheidende Typen einer Reihe dar, in der die Wernersche Regel über den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften schön erfüllt ist, zumal sich auch die durch Anlagerung von Cl^- -Ionen an CuCl entstehenden komplexen Anionen ihr fügen.

1) Rathke, B., Ber. dtsch. chem. Ges. 17 (1884) 297.

2) Z. anorg. allg. Chem. 84 (1903) 62.

3) Ber. dtsch. chem. Ges. 36 (1903) 1151 und Liebigs Ann. Chem. 349 (1906) 232.

Die eingangs erwähnte Verbindung repräsentiert den Grenzfall der Anlagerung von Thioharnstoff und ist als Trithioharnstoffcuprochlorid $[Cu(SC(NH_2)_2)_3]Cl$ aufzufassen. Die Existenz des Kations $[Cu(SC(NH_2)_2)_3]^+$ in Lösung wurde durch Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen bewiesen; es liegt in ihnen also das typische Beispiel eines Komplexes mit Dreierkoordination vor. Andererseits gehören die leicht zu erhaltenden großen Kristalle dieses Salzes nach Rathke dem quadratischen System an; ihre Form läßt daher unmittelbar keine Beziehungen zur Koordinationsstruktur des Kations erkennen.

Im Hinblick hierauf regte Prof. Kohlschütter an, eine röntgenographische Untersuchung der Kristallverbindung vorzunehmen, um zu ermitteln, inwiefern sich die Konstitution des Lösungskations im Gitterbau ausprägt.

Das Trithioharnstoffcuprochlorid bildet sich leicht aus konzentrierten Lösungen, die ungefähr $\frac{1}{4}$ —1 Mol Cuprochlorid im Liter und 3—6 Moleküle Thioharnstoff auf 1 Molekül Cuprochlorid enthalten. Durch Lösen der beiden Substanzen in der Wärme (70°), Filtrieren und langsames Abkühlenlassen erhält man übersättigte Lösungen, aus denen bei Vermeidung von Störungen sehr langsam große idiomorphe Kristalle entstehen.

Zur Analyse kann man das Salz mit konzentrierter Salpetersäure zersetzen, den Schwefel als Sulfat und das Kupfer elektrolytisch bestimmen. Die gefundenen Resultate ergaben stets sehr nahe ein Molverhältnis von $Cu:S = 1:3$, obwohl der Schwefelgehalt meist etwas zu klein ausfiel, wie das folgende Beispiel zeigt:

Cu 49,42%	
S 28,76%	$Cu:S = 1:2,982$
(Schmelzpunkt 168°)	

II. Symmetrie und Raumgruppe. (W. M.)

Die Morphologie des Trithioharnstoffcuprochlorides ist recht einfach. Die bereits von B. Rathke (l. c.) gefundene tetragonale Symmetrie wurde bestätigt. Der Formenkomplex umfaßt die Prismen (100) und (110), die Bipyramiden (101) und (111) und hie und da als Nebenform die Bipyramide (201).

Das morphologische Achsenverhältnis wurde berechnet aus dem Winkel zwischen (100) und (101) und ergab sich zu

$$a:c = 1:1,450_5.$$

Die oben angegebene Formenkombination ist möglich in den Kristallklassen C_{4h} , D_4 und D_{4h} . Ätzversuche mit Wasser auf den Pyramiden-

flächen ergaben symmetrische Figuren. Dadurch scheint die tetragonale Holoedrie erwiesen.

Die Dichte des Salzes wurde pyknometrisch mit Toluol bestimmt und fand sich zu $\rho_p = 1,73$. Hieraus berechnet sich das Molekularvolumen $V_m = 189$. Die Härte liegt zwischen 2 und 3.

Die Brechungsexponenten für Na_D wurden am Fußschen Refraktometer gemessen und ergaben sich zu

$$\begin{aligned}\varepsilon &= 1,758_1 \\ \omega &= 1,771_9 \\ \varepsilon - \omega &= -0,013_8.\end{aligned}$$

Auch die hohe Lichtbrechung, wie sie von Rathke (l. c.) beobachtet worden ist, wurde somit bestätigt.

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen waren wegen des Achsenverhältnisses, das sehr nahe an das Verhältnis $1:\sqrt{2}$ herankommt, nicht eindeutig indizierbar. Aus diesem Grunde wurden die Zellenachsen aus Drehaufnahmen bestimmt. Als Zellengröße wurde aus Reflexionen gefunden:

$$\begin{aligned}a_0 &= 9,50 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c_0 &= 13,81 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ a_0 : c_0 &= 1 : 1,452.\end{aligned}$$

Das Achsenverhältnis der Zelle stimmt bis auf 0,1% mit dem morphologischen überein. Es ist dies die kleinste mit den Reflexionen verträgliche Zelle. Die Zelle mit der um $\sqrt{2}$ größeren a -Achse ist pseudokubisch. Ihre Achsenlängen sind nur um etwa 2% verschieden.

Das Volumen des kleinsten Elementarkörpers beträgt 1245 \AA^3 . Mit der Dichte $\rho_p = 1,73$ berechnet sich die Zahl der Moleküle zu $Z = 3,99 \sim 4$. ρ_x ergibt sich zu $1,73_3$.

Das absolute Volumen eines Moleküls Trithioharnstoffcuprochlorid beträgt 311 \AA^3 . Dasjenige von 3 Thioharnstoffmolekülen berechnet sich nach S. B. Hendricks¹⁾ zu 269 \AA^3 . Die Differenz für das eingetretene Cuprochlorid beträgt 42 \AA^3 und entspricht recht genau dem Volumen von 1 Molekül Nantokit (CuCl) nach G. Lunde²⁾ mit 40 \AA^3 . Dabei ist in Berücksichtigung zu ziehen, daß die Zellengrößen des Thioharnstoffs und des hier beschriebenen Salzes nur auf $0,02\text{--}0,05 \text{ \AA}$ festgelegt sind.

Diese recht genaue additive Zusammensetzung des Volumens eines Moleküls Trithioharnstoffcuprochlorid aus $\text{CuCl} + 3\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ macht die Vermutung naheliegend, daß in dem hier beschriebenen Salz der Aufbau der einzelnen Thioharnstoffkomplexe keine wesentliche Änderung erfahren hat.

1) Amer. chem. Soc. 50 (1928).

2) Norsk geol. Tidsskr. 8 (1925).

Tabelle I. $Cu[SC(NH_2)_3]Cl$. Drehaufnahme um $[001]$.Kupferstrahlung $K_\alpha = 1,539 \text{ \AA}$, Kameradurchmesser 57,3 mm.

$\sin^2 \varphi$	$1/d^2$	Index	Int.
0,0068	0,0110	(100)	m. st.
0137	0228	(110)	m. st.
0345	0582	(210)	s.
0602	1016	(300)	m.
0715	1146	(310)	st.
1092	1845	(400)	st. st. st.
1261	2129	(330)	st.
1707	2882	(500)	m. s.
1813	3062	(510)	m.
2190	3698	(440)	st.
2306	3806	(530)	s. s. s.
2455	4051	(600)	m.
2832	4782	(540)	s.
3290	5556	{ (550)	s. s.
		{ (700)	

Mit Hilfe der durch die Drehaufnahme gewonnenen Werte für a_0 und c_0 läßt sich die Debyeaufnahme eindeutig indizieren. Die aus dieser Indizierung gewonnene Zellengröße stimmt innerhalb den Fehlergrenzen mit der oben angegebenen überein.

Die Röntgenaufnahmen zeigen keine systematischen Auslöschungen. Als Translationsgruppe ergibt sich deshalb Γ_c und als einzige mögliche Raumgruppe der Holoederie bleibt D_{4h}^1 .

In der Elementarzelle sind $4Cu^+$, $4Cl^-$ und 12 Thioharnstoffgruppen unterzubringen. Die Raumgruppe D_{4h}^1 enthält vier einzählige Punkte ohne Freiheitsgrad und zwei zweizählige Punktlagen ohne Freiheitsgrad. Dazu kommen 9 Punktlagen mit einem Freiheitsgrad, 5 Punktlagen mit 2 Freiheitsgraden und eine Punktlage mit 3 Freiheitsgraden.

Berücksichtigt man die Ionengrößenverhältnisse, wie sie beispielsweise von V. M. Goldschmidt¹⁾ zusammengestellt worden sind, bei der Zuordnung der Ionen zu den Punktlagen, so erscheint es nicht möglich, die $4Cu^+$ und die $4Cl^-$ den Punktlagen ohne Freiheitsgrad in gleichwertigen Positionen zuzuordnen. Die Größenverhältnisse des Cl^- und des S^{2-} lassen die Vermutung zu, daß die beiden ähnliche strukturelle Lagen einnehmen können. Von der beschränkten Anzahl der durch die Größenverhältnisse der Ionen zulässigen Koordinationen der Bauelemente

1) Fortschr. Min. 15 (1931) 73.

Tabelle II. $Cu[SC(NH_2)_2]_3Cl$. Debye-Scherreraufnahme.Kupferstrahlung $K_\alpha = 1,539 \text{ \AA}$, Kamera 57,3 mm.

$\sin^2 \varphi$	$1/d^2$	Index	Int.
0,0068	0,0110	(100)	st.
0091	0155	(101)	st. st.
0122	0207	(002)	m.
0138	0238	(110)	m.
0162	0272	(111)	m. st.
0293	0484	{ (200) (003)	st. st.
0314	0529	(201)	m.
0377	0637	(211)	s.
0447	0754	(212)	s. s. s.
0541	0914	(220)	st.
0644	1087	{ (301) (222)	m. st.
0764	1290	{ (005) (312)	st. st.
0924	1561	{ (321) (302)	m.
1049	1772	(205)	m.
1170	1975	{ (303) (410)	m. s.
1320	2228	{ (420) (332)	m.
1461	2468	(333)	st.
1820	3085	(510)	s.

hat die folgende Anordnung die beste Übereinstimmung der berechneten Intensitätsfaktoren mit den beobachteten Intensitäten ergeben, wenn für die Parameter der Wert $\sim 1/4$ eingesetzt wird:

$$Cu: 000, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0.$$

$$Cl: 00w, 00\bar{w}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}w, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{w}.$$

$$S: uu0, u\bar{u}0, \bar{u}u0, \bar{u}\bar{u}0.$$

$$0u\frac{1}{2}, 0\bar{u}\frac{1}{2}, u0\frac{1}{2}, \bar{u}0\frac{1}{2}.$$

$$0\frac{1}{2}w, 0\frac{1}{2}\bar{w}, \frac{1}{2}0w, \frac{1}{2}0\bar{w}.$$

Bei dieser Anordnung sind die $4Cu^+$ in bezug auf die Symmetrieelemente nicht gleichwertig, ebenfalls nicht die $12S^{2-}$. Dagegen befinden sich die $4Cl^-$ in gleichwertigen Positionen. Das scheint die Tatsache teilweise erklärlich zu machen, daß neben dem Trithioharnstoffsalz auch ein Dithioharnstoffsalz beständig ist.

Die Parameter u und w können wegen der Ionengrößen nur eine beschränkte Variabilität etwa zwischen $1/5$ und $1/3$ aufweisen.

Bei der angegebenen Atomanordnung, die nicht als absolut sicher gelten soll, wäre jedes Cu^+ in (001) und $(00\frac{1}{2})$ umgeben von 4 S^{2-} und in Richtung der c -Achse von 2 Cl^- bzw. 2 S^{2-} . Über die Lage der 12C^{4+} kann ausgesagt werden, daß sie wahrscheinlich in bezug auf Symmetrie gleiche Lagen besetzen werden wie die S^{2-} . Die 24 NH_2 -Gruppen besetzen wahrscheinlich Punktlagen mit 2 Freiheitsgraden.

Die Thioharnstoffkomplexe haben durch den Einbau von CuCl ihre Konfiguration nicht wesentlich geändert, was aus den Zellengrößen hervorgeht. Da sie zweizählige Symmetrie besitzen, so dürfen sie nicht auf vierzähligen Achsen liegen, ein Punkt mehr, der die oben skizzierte Anordnung wahrscheinlich macht.

III. Bemerkungen über molekularchemische und kristallchemische Koordination. (E. St.)

Obwohl die vorstehenden röntgenographischen Untersuchungen keine vollständige Strukturbestimmung liefern und insbesondere nichts Eindeutiges über die Lage der Thioharnstoffmoleküle aussagen, ergibt sich doch, daß die Dreierkoordination des komplexen Kations, die in der Lösung vorhanden ist, im Kristall nicht zum Ausdruck kommt und tatsächlich in ihm wohl nicht mehr besteht. Das würde bedeuten, daß beim Übergang vom gelösten in den kristallinen Zustand und umgekehrt eine koordinative Umgruppierung der Bestandteile der Verbindung stattfindet.

Damit aber werden Fragen ausgelöst, die für die Beziehungen zwischen der Chemie der Kristallverbindungen und der Chemie der in Lösung untersuchbaren kinetischen molekularen Komplexe von erheblichem Interesse sind und eine eingehendere Erforschung verdienen. Verbindungen der hier behandelten Art bieten dafür möglicherweise ein brauchbares Material. Eine weitere Frage von Interesse knüpft sich an die Feststellung, daß die Ionen Cu^+ und Cl^- im Kristall des Trithioharnstoffsalzes eine andere gegenseitige Lagenbeziehung aufweisen als im CuCl -Kristall (Nantokit), der dem Zinkblendetypus entspricht. Hier wird vielleicht ein Vergleich mit den Gittern der thioharnstoffärmeren Komplexsalze Aufschlüsse über den Verlauf und die Ursache der Änderung geben können.

Jedenfalls ist beabsichtigt, die Untersuchung nach dieser Richtung fortzusetzen und auch die Strukturbestimmung des Trithioharnstoffcuprochlorids und seiner Analogen nach Möglichkeit zu vervollständigen.

Bern, Chemisches Institut und Mineralogisch-petrographisches
Institut der Universität.

Eingegangen den 21. März 1936.

(Contribution from Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology,
No. 533).

The Crystal Structure of Potassium Chlorosmate, K_2OsCl_6 , and of Potassium Bromosmate, K_2OsBr_6 .

By James D. McCullough in Pasadena (Calif.).

Potassium chlorosmate and potassium bromosmate are both included, along with potassium chlorostannate and ammonium chloroplatinate, in a rather long list of substances of the type R_2MX_6 given by Groth¹) which crystallize in octahedra belonging to the cubic system and indicated as probably being isomorphous. Since the crystals of potassium chlorosmate were found to belong to the cubic system, and since potassium bromosmate had already been shown by Sachs²) to give cubic crystals, it was believed quite probable that these two salts would have the ammonium chloroplatinate³) (potassium chlorostannate⁴)) structure. It has been the purpose of the present study to confirm this hypothesis and by a careful determination of the halogen parameter in each case to obtain an accurate value for the octahedral electron-pair bond radius of quadrivalent osmium. The crystals used were octahedra about 0.2—0.5 mm. on an edge with some cube faces developed. For these crystals the author is indebted to Dr. Wm. R. Crowell and Mr. Harlan Baumbach of the University of California at Los Angeles, who obtained them in a recent study of osmium.

Oscillation photographs were prepared by reflecting MoK_α radiation from a (111) face. Laue photographs were prepared using tungsten radiation, the beam being in some cases normal to (111) and in other cases making a small angle with the normal to (111). A powder photograph was also prepared of K_2OsBr_6 using MoK_α radiation.

The Unit Cell and Space Group of K_2OsCl_6 .

Data from the oscillation photograph are recorded in table I. These data lead to the spacing $d_{111}/n = 5.617 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Two Laue photographs were completely indexed and no value of $n\lambda$ calculated was found to be less than 0.24 \AA , the short wave length limit, when the value $a_0 = 9.729 \pm 0.02 \text{ \AA}$ was used.

1) Groth, R., "Chemische Krystallographie" I, 468.

2) Sachs, Z. Kristallogr. **34** (1901) 165.

3) Wyckoff, R. W. G., J. Amer. chem. Soc. **43** (1921) 2292.

4) Dickinson, R. G., Ibid. **44** (1922) 276

Table I. Oscillation data for (111) of K_2OsCl_6 .

Plane	Line	Sin θ	d/n (Å)
(111)	α	0.0631	5.626
(222)	α	0.1626	5.626
(333)	α	0.1899	5.608
(444)	α_1	0.2524	5.612
	α_2	0.2537	5.614

From a roughly measured value of the density, 3.50, the unit cell was found to contain four "molecules".

The Laue photographs normal to (111) show a three-fold axis and three planes of symmetry, indicating a point group symmetry of T_d , O or O_h . A face-centered lattice is indicated by the observation of only odd indices for all first order reflections on the two Laue photographs. The space groups consistent with these observations are T_d^2 , T_d^5 , O^3 , O^4 , O_h^5 , O_h^6 , O_h^7 and O_h^8 . Reflections observed from such planes as (797) at $n\lambda = 0.33$ eliminate T_d^5 , O_h^6 and O_h^8 . O_h^7 is eliminated by the pure second order reflection from planes such as (305) at $n\lambda = 0.70$. The observation of reflection from (200) on the oscillation photograph eliminates O^4 . This leaves only T_d^2 , O^3 and O_h^5 to be considered, all without special criteria.

The Atomic Arrangement.

Four molecules in the unit cell require the placing of 8 K , 4 Os and 24 Cl . O^3 and O_h^5 furnish the same possibilities in this case, consisting of only two non-equivalent arrangements, both of which are also obtainable from T_d^2 . One of these arrangements is eliminated by observation on the Laue photographs of many first order reflections which are more intense than others coming from planes with larger spacings. The eliminated arrangement yields the same structure factor ($4f_{Os}$) for all first order reflections. This observation also serves to eliminate other non-equivalent arrangements based on T_d^2 . The remaining arrangement, that for the ammonium chloroplatinate structure, obtainable from O^3 , O_h^5 and T_d^2 is:

8 K in 8e, Face-centered arrangement starting in $\pm (1/4, 1/4, 1/4)$;
 4 Os in 4b, Face-centered arrangement starting in (0, 0, 0);
 24 Cl in 24a, Face-centered arrangement starting in
 $\pm (u, 0, 0; 0, u, 0; 0, 0, u)$.

The above arrangement with $u = 0.243 \pm 0.002$ gives complete qualitative, and for those reflections to which a detailed treatment was given, quantitative agreement between observed and calculated intensities.

Evaluation of the Chlorine Parameter.

Oscillation photographs for use in making intensity comparisons were prepared by reflecting MoK_{α} radiation from a (111) face. Orders of (111) only were used in making the comparisons, the intensity for reflection from ($n n n$) being calculated by means of the following formula:

$$\sqrt{I_{nnn}} = \text{Constant} \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{n} \cdot F.$$

The structure factor F was calculated from the f -values given by Pauling and Sherman¹). No temperature factor was introduced. The only intensity inequalities used were those for which a plane with a given spacing was observed to reflect more strongly than a plane with a larger spacing.

The visually estimated intensities for the various orders of (111) are:

(111)	10	(222)	1.0	(333)	3.0
(444)	10	(555)	2.5	(666)	0.3
(777)	0.5				

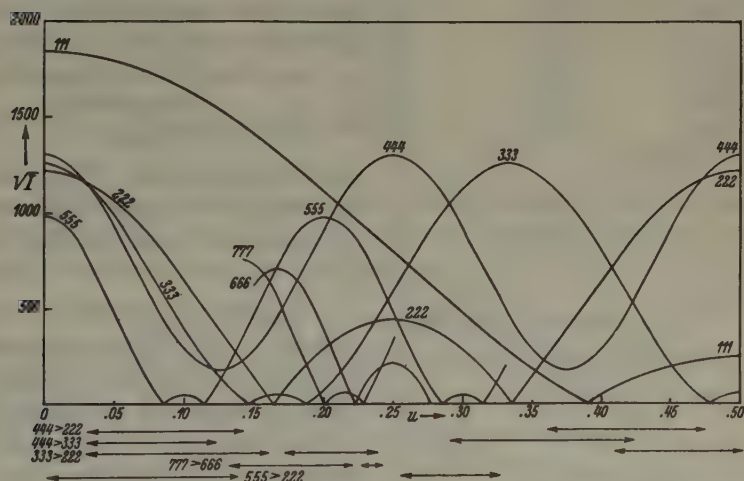


Fig. 1. Calculated intensities for various orders of (111) of K_2OsCl_6 as functions of the chlorine parameter, u .

In figure 1, the square root of the calculated intensity for ($n n n$), $\sqrt{I_{nnn}}$, is plotted against the chlorine parameter u . The arrows under the plot serve to indicate those regions eliminated by the specified intensity inequality. In this way u is restricted to values between 0.241 and 0.250.

1) Pauling and Sherman, J., Z. Kristallogr. 81 (1932) 1.

The parameter is further restricted by means of the Laue photographs. For this purpose, a series of timed exposures was prepared with the same crystal orientation. The exposure times were four, eight, twenty and forty hours respectively. Observations on these photographs are given in table II.

Table II. Intensity relations for Laue reflections of K_2OsCl_6 .

Plane	$n\lambda$	d_{hkl}	Exposure	Comparison	Plane	$n\lambda$	d_{hkl}	Exposure
($\bar{5}19$)	.440	0.935	20	>	($\bar{7}37$)	.449	0.935	40
($\bar{7}37$)	.449	0.935	40	>	($\bar{5}19$)	.440	0.935	8
($15.\bar{1}5$)	.310	0.610	40	>	($\bar{9}.1.13$)	.309	0.610	4
($\bar{9}.1.13$)	.309	0.610	20	>	($15.\bar{1}5$)	.310	0.610	40

These observations lead to the conclusions:

$$5(\bar{7}37) > (\bar{5}19) > 2(\bar{7}37) \quad 5(15.\bar{1}5) > (\bar{9}.1.13) > 2(15.\bar{1}5).$$

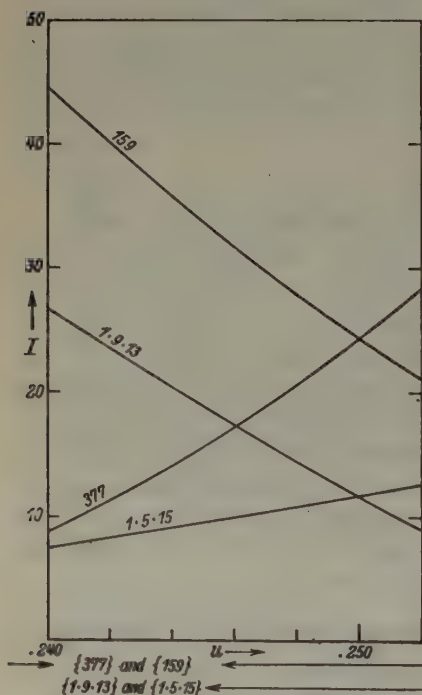


Fig. 2. Calculated intensities of some Laue reflections of K_2OsCl_6 as functions of the parameter, u .

The calculated intensities for these planes as functions of the parameter u are shown in figure 2. In calculating these intensities, the factors $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}\right)^{\frac{1}{2}}$ and \sqrt{n} have been omitted. The regions eliminated are again indicated by means of arrows under the plot.

The value $u = 0.243 \pm 0.002$ appears to be the most reasonable in keeping with the data. The corresponding value for the osmium-chlorine separation is $2.36 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Subtracting from this the normal electron-pair bond radius for chlorine, 0.99 \AA^{11} , the value $1.37 \pm 0.02 \text{ \AA}$ is obtained for the octahedral electron-pair bond radius of quadrivalent osmium.

1) Pauling, Linus, Proc. Nat. Acad. Sci. 18 (1932) 293.

The Size of the Unit Cell of Potassium Bromosmate.

By the same procedure, potassium bromosmate was found to have the ammonium chloroplatinate structure. The size of the unit was determined from measurements on a powder photograph prepared using MoK_{α} radiation. The data are listed in table III.

Table III. Data from powder photograph of K_2OsBr_6 .

hkl	$\sin \theta$	d_{hkl}	a_0
(111)	0.0595	5.965	10.33
(200)	0.0685	5.181	10.36
(220)	0.0977	3.633	10.28
(113)	0.1142	3.108	10.31
(222)	0.1197	2.965	10.28
(400)	0.1383	2.567	10.27
(240)	0.1541	2.303	10.30
(115), (333)	0.1794	1.978	10.28
(440)	0.1954	1.816	10.28
(244), (600)	0.2060	1.723	10.34
(226)	0.2281	1.556	10.33
(444)	0.2387	1.486	10.30
(117), (155)	0.2464	1.440	10.29
(228), (660)	0.2925	1.213	10.30
(248)	0.3214	1.104	10.30
			Average 10.30

Using $a_0 = 10.30 \pm 0.03 \text{ \AA}$, no value calculated for $n\lambda$ on two completely indexed Laue photographs was found to be less than the short wavelength limit of the X-rays.

Determination of the Bromine Parameter.

The method used was the same as for potassium chlorosmate. In figure 3 are plotted the calculated values of $\sqrt{I_{nnn}}$ against the parameter, u , while the arrows show the regions eliminated.

The visually estimated intensities are:

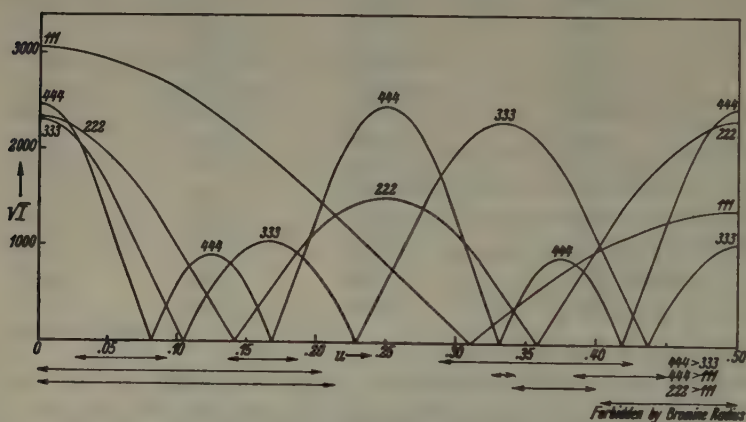
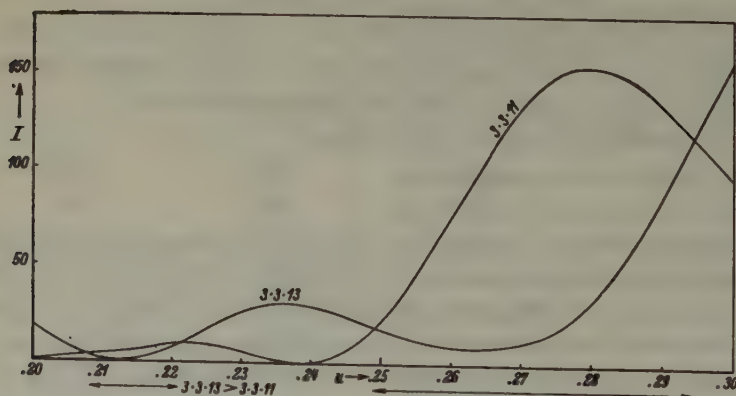
(111)	(222)	(333)	(444)
5	10	0.5	10

The parameter is thus limited to the region between 0.213 and 0.288. Further limitation is made by the observation that the Laue reflection of $(13.\bar{3}.\bar{3})$ at $\lambda = 0.435$ is more intense than that of $(\bar{3}.11.\bar{3})$ at $\lambda = 0.426$. The calculated intensity curves for these planes are found in figure 4.

The parameter is thus restricted to the region 0.224 to 0.249. The final choice of u is made by means of the quantitative relationships given in table IV.

Table IV. Intensity relations for Laue reflections of K_2OsBr_6 .

Plane	λ	d_{hkl}	Exposure	Comparison	Plane	λ	d_{hkl}	Exposure
(3.3.11)	.358	0.875	73	>	(739)	.343	0.875	7
(739)	.343	0.875	23	>	(3.3.11)	.358	0.875	73
(3.3.13)	.385	0.755	45	>	(959)	.380	0.755	23
(959)	.380	0.755	23	>	(3.3.13)	.385	0.755	23
(195)	.356	0.996	7	\approx	(773)	.354	0.996	73
(195)	.356	0.996	7	>	(773)	.354	0.996	45
(997)	.341	0.710	23	>	(11.3.9)	.342	0.710	45
(11.3.9)	.342	0.710	73	>	(997)	.341	0.710	23

Fig. 3. Calculated intensities for various orders of (111) of K_2OsBr_6 as functions of the bromine parameter, u .Fig. 4. Calculated intensities for two Laue reflections of K_2OsBr_6 as functions of the parameter, u .

These comparisons lead to the following intensity relationships:

$$\begin{array}{lcl} 10.4(\bar{3}\bar{3}.11) > (739) > 3.2(\bar{3}\bar{3}.11) & 10.4(773) > (\bar{1}95) > 6.4(773) \\ 2(\bar{3}\bar{3}.13) > (959) > (\bar{3}\bar{3}.13) & 3.2(11.3\bar{9}) > (\bar{9}97) > 2(11.3\bar{9}). \end{array}$$

The plotted intensities of Laue reflections in figure 5 show that u must lie between 0.243 and 0.245. Taking u as 0.244 ± 0.001 , the osmium-bromine separation in the complex is $2.51 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Subtracting from this the normal electron-pair bond radius for bromine, 1.14 \AA , the octahedral electron-pair bond radius of quadrivalent osmium was found to be $1.37 \pm 0.01 \text{ \AA}$.

The author is indebted to Dr. O. L. Sponsler of the University of California at Los Angeles for the use of apparatus employed in preparing the powder photograph of potassium bromosmate and to Dr. S. Weinbaum of this Institute for much helpful advice throughout the present work.

Summary.

With the aid of Laue and oscillation photographs, potassium chlorosmate and potassium bromosmate have been shown to have the ammonium chloroplatinate structure. The edge of the unit cube was found to be $9.729 \pm 0.02 \text{ \AA}$ for potassium chlorosmate and $10.30 \pm 0.03 \text{ \AA}$ for potassium bromosmate. The halogen parameters were found to be 0.243 ± 0.002 and 0.244 ± 0.001 respectively. These values give an osmium-chlorine separation of $2.36 \pm 0.02 \text{ \AA}$ and an osmium-bromine separation of $2.51 \pm 0.01 \text{ \AA}$ in the complexes. Subtracting the normal electron-pair bond radius for the halogen in each case, the octahedral electron-pair bond radius for quadrivalent osmium is found to be $1.37 \pm 0.02 \text{ \AA}$ in K_2OsCl_6 and $1.37 \pm 0.01 \text{ \AA}$ in K_2OsBr_6 .

Received 29 February 1936.

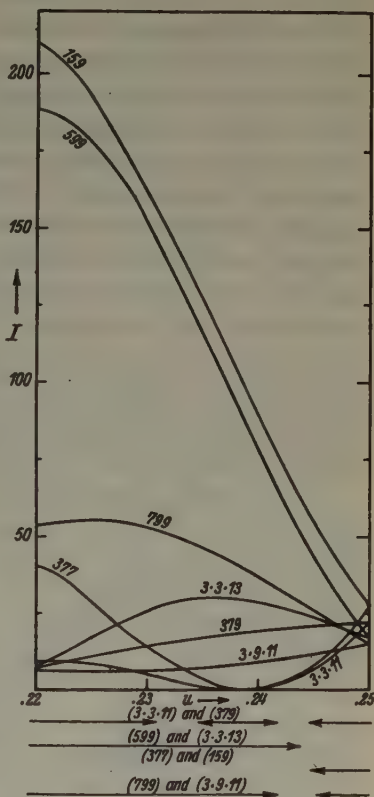


Fig. 5. Calculated intensities for some Laue reflections of K_2OsBr_6 as functions of the parameter, u .

Die optische und die Interferenz-Totalreflexion bei Röntgenstrahlen. I.

Von P. P. Ewald und E. Schmid in Stuttgart.

Die Röntgenstrahlen erfahren bei der Reflexion an Kristalloberflächen zweierlei Arten von Totalreflexion, die bisher in keinen Zusammenhang gebracht worden sind: die eine tritt nur in der Nähe des Bragg'schen Winkels auf, dann, wenn ein reflektierter Strahl als Interferenzstrahl erscheint; die andere ist unabhängig von allen Interferenzbedingungen bei sehr streifendem Einfall auf die Grenzebene des Kristalls festgestellt worden und steht in unmittelbarer Analogie zur Totalreflexion langwelligeren Lichts beim Einfall vom dichten gegen das dünne Medium hin. Die erste, Interferenztotalreflexion, ist an den kristallin-periodischen Bau der Materie geknüpft, die zweite Art, die optische Totalreflexion, ist allein bedingt durch die Tatsache, daß der Brechungsindex für Röntgenstrahlen, $n = 1 - \Delta$, normalerweise kleiner als 1 ist, was nur durch die Anzahl Elektronen im Kubikzentimeter, nicht durch ihre regelmäßige Anordnung bewirkt wird.

Wie aus der dynamischen Theorie der Röntgeninterferenzen bekannt, existiert zu den Interferenzstrahlen, die sich in einem Kristall fortpflanzen, überhaupt kein Brechungsindex als Materialkonstante im gleichen Sinn wie in der Lichtoptik; vielmehr wechselt der Wert des (stets sehr nahe an 1 bleibenden) Brechungsindex in höchst plötzlicher Weise — d. h. innerhalb von Bogensekunden oder -minuten — mit den Richtungen der Strahlen im Medium. — Andererseits wird die optische Totalreflexion mit Vorliebe dazu benutzt, um aus dem Grenzwinkel der Totalreflexion (bzw. wegen des Einflusses der Absorption aus ihrem Winkelverlauf) die Größe des Brechungsindex des Mediums für die Röntgenstrahlung zu ermitteln. Hier wird offenbar mit einem Brechungsindex als Materialkonstante gerechnet.

Wie sind diese beiden gänzlich verschiedenen Betrachtungsweisen zu vereinen? Welchen Sinn hat der aus der optischen Totalreflexion ermittelte Brechungsindex? Behält er einen Sinn, wenn gleichzeitig mit der optischen Totalreflexion auch eine Interferenztotalreflexion stattfindet? Kann eine Wechselwirkung der beiden Arten von Totalreflexion auftreten? Diese Fragen sollen im folgenden untersucht werden. Dabei werden wir ihnen hier im ersten Teil mit geometrischen Methoden qualitativ nahe zu kommen suchen, um in der nachfolgenden Arbeit des einen von uns an Hand der allgemeinen formelmäßigen Beantwortung des Problems ein spezielles Beispiel durchzurechnen.

§ 1. Ein einziger Binnenstrahl, Lorentzkugel, Snelliussche Konstruktion und Totalreflexion; Fresnelsches Problem.

1. Solange in einem Kristall infolge besonderer Wahl der Wellenlänge und der Fortschrittsrichtung keine Interferenzstrahlen abgespalten werden, besteht zwischen der Fortpflanzung eines Röntgenstrahls — des Primärstrahls — und derjenigen eines gewöhnlichen Lichtstrahls kein prinzipieller Unterschied. Seine Geschwindigkeit, bzw. sein Ausbreitungsvektor \mathfrak{R}^1 , ist für alle solche Richtungen bestimmt durch die Elektronendichte im Medium, und es kann somit von einem Brechungsindex als Materialkonstante für alle diese Richtungen — die »fast« die ganze Einheitskugel erfüllen — gesprochen werden. Die Ausbreitungsvektoren werden im reziproken Gitter dargestellt durch die Dispersionsfläche: das ist allgemein diejenige — auch von der Schwingungszahl ν der Welle abhängige — Fläche, welche aus den Anfangs-

punkten A der Vektoren $\overrightarrow{AO} = \mathfrak{R}$ besteht, die als Ausbreitungsvektoren für ein dynamisch abgeschlossenes Wellenfeld möglich sind. Insoweit dies Feld nur aus der einen Primärwelle besteht, ist die »Dispersionsfläche« ein Teil der »Lorentzkugel«, d. h. der mit dem Radius $|\mathfrak{R}| = \nu n/c = k_0 (1 - \Delta)$ um den Anfangspunkt O des reziproken Gitters gelegten Kugel, wobei das normalerweise positive Δ aus der Lorentzschen Dispersionsformel zu entnehmen und für alle Richtungen des Strahls gleich ist. — Für das Vakuum gilt eine entsprechende »Dispersionsfläche«, nämlich die »Lauekugel« vom Radius k_0 , die der geometrische Ort der Anfangspunkte P aller Ausbreitungsvektoren PO von Wellen ist, die sich durchs Vakuum fortpflanzen.

Beide Kugeln zusammen, die Lorentz- und die Lauekugel gestatten die Snelliussche Konstruktion der Strahlenbrechung an der ebenen Oberfläche eines Kristalls auszuführen: Bild 1 bezieht sich auf gewöhnliche Reflexion und Brechung, Bild 2 auf Totalreflexion. Dabei sind der Zeichnung die für Röntgenstrahlen normalen Verhältnisse (Δ positiv) zugrunde gelegt; für gewöhnliches Licht würde die Lorentzkugel außerhalb der Lauekugel liegen. (Die Lage der Oberfläche ist am Rand angedeutet.) $P1 = \mathfrak{f}$ stellt als Ausbreitungsvektor die von außen auf den Kristall fallende Welle dar. Indem man von P aus parallel zur Normalen der Grenzfläche bis zu den Schnitten mit den beiden Kugeln fortschreitet,

1) Wir setzen die Welle durchgehend in der Form $e^{2\pi i((\mathfrak{R}r) - \nu t)}$ an, so daß unsere Ausbreitungsvektoren um $1/2\pi$ kleiner sind als üblich. Dies hat Vorteile bei den Konstruktionen im reziproken Gitter. Vgl. P. P. Ewald, Z. Kristallogr. **93** (1936) 396.

erhält man in $\bar{P}1 = \bar{f}$ die Darstellung der an der horizontalen Oberfläche reflektierten und in $A^11 = \mathbb{R}^1$ die der vom Lot abgelenkten, im Innern fortschreitenden Welle.

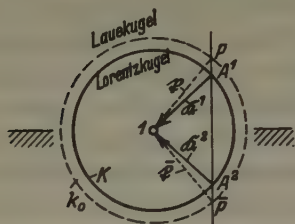


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. Snelliussche Konstruktion für einen Strahl beim Übergang vom Vakuum in ein optisch dünneres Medium.

Fig. 2. Snelliussche Konstruktion bei Totalreflexion.

Bei der Totalreflexion im Bild 2 entsteht durch die schräge Lage des vorgegebenen Vektors \bar{f} der einfallenden Welle kein reeller Schnitt mit der Lorentzkugel des Kristalls. Es gibt jedoch komplexe (in dem Bild nicht voll darstellbare) Schnitte, die zu einem komplexen Ausbreitungsvektor \mathbb{R} führen, dessen Realteil (der die Ausbreitung der Wellenphase regelt) durch A^1 gegeben ist und die gewünschte horizontale Länge hat und dessen Imaginärteil (die Ausbreitung der Wellenamplitude regelnd) vertikal, d. h. normal zur Trennungsebene, steht und als Größe die Potenz des Punktes A bezüglich der Lorentzkugel hat ($|\overline{A^1}^2 - k_0^2$); die vertikale Imaginärkomponente von \mathbb{R} bedeutet Dämpfung der — inhomogenen — Wellen nach dem Kristallinnern hin. — Auch bei Bild 2 bedeutet der untere Schnittpunkt \bar{P} die Existenz der reflektierten Welle — die aus energetischen Gründen die gleiche Amplitude hat wie die einfallende, da die inhomogene Welle im ganzen keine Energie von der Trennungsfläche ins Innere des Kristalls entführt.

Überblickt man die Snelliussche Konstruktion, so wird man als wesentlich betrachten, daß im Innern des einen wie des andern Mediums solche dynamisch abgeschlossenen Wellenfelder ausgewählt werden, die längs der Trennungsfläche gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit — d. h. gleiche Horizontalkomponenten der Ausbreitungsvektoren — haben. Hierdurch allein ist es möglich, zeitunabhängige Beziehungen zwischen den Wellen zu erfüllen. Unter Festhaltung des gemeinsamen Endpunktes $O = 1$ stellen wir jede der Wellen durch ihren Ausbrei-

tungspunkt — P, \bar{P}, A^1 — dar¹⁾); dann ist also wesentlich, daß diese Punkte alle auf dem gleichen Grenzflächenlot im reziproken Gitter liegen. Derselbe Gesichtspunkt wird auch in verwickelteren Fällen mit mehreren Binnenstrahlen zur Auswahl der Lösung angewandt.

2. Es ist hier der Ort, sich ganz klar zu machen, warum bei der üblichen Behandlung der optischen Reflexion und Brechung der vierte, nach Snel-lius Konstruktion mögliche Ausbreitungsvektor scheinbar willkürlich fortgelassen wird, der vom unteren Schnitt A^2 des Grenzflächenlotes mit der Lorentzkugel ausgeht. Der Vektor A^2A^1 würde eine vom Kristallinnern gegen die Grenzfläche anlaufende Welle von der gleichen Spurgeschwindigkeit bedeuten, die mit den anderen verträglich wäre. Es steht dem nichts im Wege, eine solche Welle mit anzusetzen. Wir würden dann aber nicht die üblichen Fresnelschen Formeln mit ihrer eindeutigen Verknüpfung der Amplituden des einfallenden, reflektierten und gebrochenen Strahls erhalten, sondern eine Abhängigkeit der reflektierten und gebrochenen Amplituden von den beiden Amplituden der einfallenden Wellen f und g^2 (Bild 4). Die Fresnelschen Formeln setzen voraus, daß die Amplitude des zweiten Binnenstrahls Null ist. Diese Unterdrückung des vierten Ausbreitungspunktes tritt als Bedingung auf, die notwendig ist, um ein eindeutiges Amplitudenverhältnis herbeizuführen. Da man im Versuch nie ein unendlich dickes unteres Medium hat, sondern als einfachsten Fall ein annähernd plattenförmiges, wird in Wirklichkeit meist ein — von der inneren Reflexion an der Unterfläche stammender — Strahl in der vierten Richtung vorhanden sein. Es ist also nicht ohne weiteres einzusehen, daß die Abgrenzung des Problems durch Unterdrückung des vierten Ausbreitungspunktes zweckmäßig ist.

Eine andere Uniformisierung des Problems könnte physikalisch wichtiger erscheinen: ein Lichtstrahl f_0 fällt auf eine planparallele Kristallschicht der Dicke D ; man berechne die über der Platte reflektierte und die durch die Platte hindurchgelassene Amplitude. Dies Problem erfordert wegen der mehrfachen Reflexionen im Innern die Kombination von Wellen mit allen vier Vektoren von Bild 4. Die Eindeutigkeit der Beziehungen zwischen den Amplituden ist physikalisch gewährleistet und folgt mathematisch aus dem Auftreten neuer Randbedingungen am unteren Rand, nämlich aus der Forderung, daß auf die untere Trennungsfläche keine Welle von außen auffällt. Aber die Eindeutigkeit wird erkaufte mit dem Nachteil, daß in das Verhältnis der Amplituden die Plattendicke D eingeht: diese Abgrenzung des Problems ist maßgeblich für die Theorie der Interferenzen der planparallelen Platte, jene hingegen für das Studium der optischen Wirkung einer Grenzfläche.

Diese letzte Behauptung könnte genauer so interpretiert werden: kennen wir die Lösung der Bewegungsgleichungen des Mediums — sei dies als Kontinuum, sei es als Diskontinuum gedacht — unter Unterdrückung des Ausbreitungspunktes A^2 , so können wir ohne neue dynamische Betrachtung daraus durch Vertauschung der Medien die Lösungen gewinnen für den Fall, daß nur ein im Innern gegen die Grenzfläche einfallender Strahl vorhanden ist (wobei der innerlich reflektierte durch einen von außen einfallenden von geeigneter Stärke aufgehoben sein muß). Durch

1) Sowohl die Punkte P wie die Punkte A können als Ausbreitungspunkte bezeichnet werden, weil im Fresnelschen Problem zwei Medien beteiligt sind, deren Dispersionsflächen die Laue- bzw. Lorentzkugeln sind.

Kombination der beiden vorangehenden Fälle ergibt sich eine Lösung, bei der sowohl aus dem Innern wie aus dem Äußern Strahlen gegen die Grenzfläche einfallen. Mit Hilfe dieser Rechnung, die alle vier Ausbreitungspunkte benutzt, läßt sich dann aber das allgemeine Problem des Schicksals eines einfallenden Lichtstrahls bei endlicher Dicke des unteren Mediums erledigen, und zwar ohne Zuhilfenahme weiterer dynamischer, also bloß mit kinematischen Betrachtungen (Phasenzusammensetzung). In diesem Sinn ist also die Fresnelsche durch die Unterdrückung eines Ausbreitungspunktes erhaltene Lösung eine Elementarlösung, die die Lösung des allein streng formulierbaren Problems der Kristallplatte vorbereitet. Wir werden alsbald festzustellen haben, ob ähnliche Formulierungen auch bei Röntgenstrahlen Geltung haben.

§ 2. Zwei Binnenstrahlen; Rekapitulation der dynamischen Theorie der Röntgeninterferenzen. n Strahlen.

Gehen wir von den bisher betrachteten Richtungen des Primärstrahls im Kristall zu solchen über, in denen er sich nicht fortbewegen kann, ohne zu Interferenzstrahlen merklicher Intensität Anlaß zu geben, so besagt die dynamische Theorie, daß die Dispersionsfläche von der Lorentzkugel abweicht. Man überblickt die Art der Abweichung am besten, indem man für die Strahlen 1, 2, 3 ... (mit den Ordnungsvek-

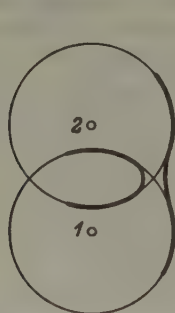


Fig. 3. Dispersionsfläche für zwei Strahlen.

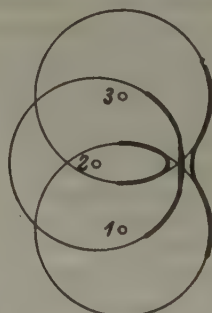


Fig. 4. Dispersionsfläche für drei komplanare Strahlen.

toren $h_1, h_2, h_3 \dots$ im reziproken Gitter) die Lorentzkugeln um die zugehörigen Gitterpunkte 1, 2, 3 ... legt und an den Stellen, wo Schnitte der Kugeln auftreten, die Kugelflächen in geeigneter Weise ineinander durch Aufspaltung überführt. Bild 3 erläutert dies an dem bekannten Bild der Dispersionsfläche für zwei Strahlen 1 und 2, Bild 4 gibt nach der Untersuchung von G. Mayer¹⁾ in einem Fall von drei komplanaren Strahlen die Dispersionsfläche. (Schwachgezeichnet sind darin die Lorentzkugeln, stark gezeichnet die wirkliche Dispersionsfläche. Der

1) Mayer, G., Z. Kristallogr. **66** (1928) 585.

Maßstab der Aufspaltung ist sehr stark übertrieben, entsprechend einem Brechungsdefekt $\Delta \sim 10^{-1}$ statt $\Delta \sim 10^{-6}$.) Da jede Lorentzkugel wegen der Transversalität der Wellen doppelt zählt und bei der Aufspaltung keine Schalen verloren gehen können, erhält man bei der Durchsetzung von n Kugeln (bei n starken Interferenzstrahlen) $2n$ Schalen der Dispersionsfläche. Von diesen ist in den Figg. 3, 4, ff. nur die Hälfte gezeichnet.

Ist durch die Ermittlung der Dispersionsfläche die Ausbreitung des Wellenfeldes im Kristallinnern vollständig bestimmt, so kann die gleiche Fläche zur Lösung des Randproblems dienen. In Fig. 5 ist die Fläche aus Fig. 3 in demjenigen Teil wiederholt, wo die Strahlen 1 und 2 gleichzeitig merklich stark auftreten. Am Rand der Figur ist die Lage der Grenzfläche des nunmehr abgeschnitten gedachten Kristalls angedeutet (Normale n). Ferner ist um den Punkt 1 außer der Lorentzkugel noch die Lauekugel vom Radius k_0 (gestrichelt) gezeichnet, die als Dispersionsfläche des Vakuums der Ausbreitungskugel k_0 der Snelliusschen Konstruktion in Bild 1 entspricht. Wir beginnen nun — wie bei der Konstruktion in Bild 1 — damit, als Vektor vom »Anregungspunkt« P nach dem Gitterpunkt 1 (der in Bild 5 weit weg unten links liegt) den Ausbreitungsvektor \mathbf{k}_0 der vom äußeren Medium her gegen die Grenzfläche einfallenden Welle anzugeben. Dann können mit dieser Welle kombiniert werden nur diejenigen Wellen, die gleiche Tangentialgeschwindigkeit längs der Grenzfläche haben, d. h. deren Ausbreitungspunkte gegen P in der Richtung der Grenzflächennormalen n verschoben sind. Damit diese Wellen dynamisch möglich sind, müssen ihre Ausbreitungspunkte zugleich auf der Dispersionsfläche liegen. Man gelangt so zu den Punkten A^1 und A^2 , die von P aus durch die »Anpassungen« PA^1 bzw. PA^2 erreicht werden. Es wird in der Theorie der Röntgeninterferenzen gezeigt, daß sich in der Tat durch Überlagerung der zu A^1 und A^2 gehörenden Wellenfelder mit bestimmten Stärken α^1 und α^2 erreichen läßt, daß die einfallende Welle (P) im ganzen Innern des Kristalls vernichtet wird, ohne daß neue »Randfelder« entstehen, und daß auf diese Weise eindeutig ein dynamisch möglicher, von keinen fremden Feldern gestörter Schwingungszustand des Kristallinnern entsteht, der als Lösung des Randproblems anzusehen ist.

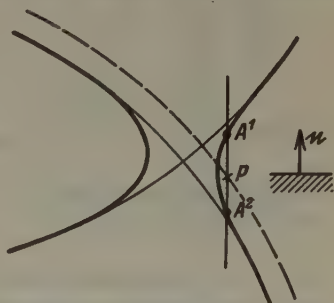


Fig. 5. Normaler Braggfall.

Fig. 5 läßt ferner in bekannter Weise das Gebiet der Interferenztotalreflexion erkennen: Wird $\vartheta_c = \overline{P1}$ steiler als im Bild gewählt, d. h. P auf der Lauekugel nach oben verschoben, so werden die Schnitte A^1, A^2 imaginär, solange sie zwischen die beiden Schalen der Dispersionsfläche fallen. Diesen komplexen Ausbreitungspunkten bzw. komplexen Anpassungen entsprechen — ähnlich wie in § 1 im Fall der komplexen Schnittpunkte bei der optischen Totalreflexion — inhomogene, nach dem Kristallinnern hin gedämpfte Wellen, die keine Energie von der Grenz-

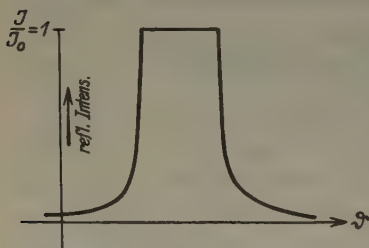


Fig. 6. Intensitätsverlauf bei Braggreflexion.

fläche ins Innere entführen. Die Konstruktion der Fig. 5 bringt es daher mit sich, daß die Reflexionskurve in der Nähe des Braggschen Winkels ϑ_0 die bekannte Zylinderhutgestalt hat (Bild 6). Das Reflexionsvermögen 1 entspricht dabei den Einfallsrichtungen mit P zwischen denjenigen Normalenlagen, die die beiden Schalen der Dispersionsfläche tangieren. Daß die Totalreflexion im strengen Sinne auf-

hört, sobald Absorption des Kristalls angenommen wird und wie die Reflexionskurve dann aussieht, haben Waller¹⁾ und später ausführlich Prins²⁾ untersucht. Daß ferner die Totalreflexion als solche ebenfalls aufhört, wenn zugleich mit dem Braggschen reflektierten Strahl ein weiterer Interferenzstrahl auftritt (und damit der Energieströmung eine weitere Bahn eröffnet wird) hat G. Mayer³⁾ untersucht (es tritt dann »Aufhellung« ein, d. h. Verminderung der vom reflektierten Strahl verursachten Schwärzung der Platte).

§ 3. Der Zusammenhang zwischen optischer und Interferenztotalreflexion.

Findet der Einfall des Strahls $\overline{P1}$ außerordentlich flach gegen die Kristalloberfläche statt, so wird dieser Strahl gemäß Bild 2 totalreflektiert werden. Ist dabei zugleich eine Braggsche Reflexionsstellung verwirklicht, so ist aber in Bild 2 an Stelle der Lorentzkugel die aufgespaltene Dispersionsfläche zu benutzen. Wir gelangen so zu Bild 7: Hier sehen wir zum Unterschied von Bild 5, daß drei Ausbreitungspunkte A^1, A^2, A^3 als Schnittpunkte der Grenzflächennormalen durch P mit der Dispersionsfläche eingetragen sind. Der unterste von ihnen entsteht in-

1) Waller, I., Upps. Univ. Arsskrift 1925.

2) Prins, I. A., Z. Physik 63 (1930) 477. 3) Mayer, G., l. c.

folge der Berücksichtigung der Krümmung der Dispersionsfläche in ihrem entfernten Verlauf. Sie ist hier bereits durch ihre asymptotische Darstellung, die Lorentzkugel, zu ersetzen. Rückt der Anregungspunkt P auf seiner Lauekugel etwas hinab, entsprechend noch schrägerem Einfall gegen die Grenzfläche, so werden die beiden unteren Ausbreitungspunkte A^2 und A^3 komplex (Bild 8). Es tritt dann gegenüber der asymptotischen Lorentzkugel des Primärstrahls 1 der gleiche Fall ein wie in

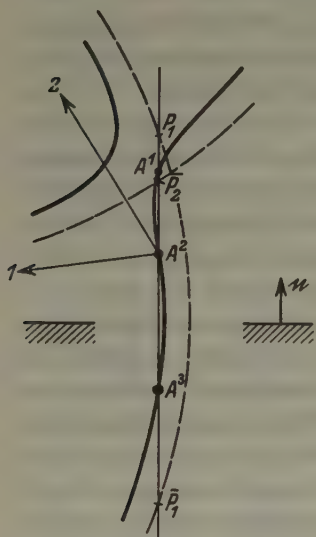


Fig. 7.

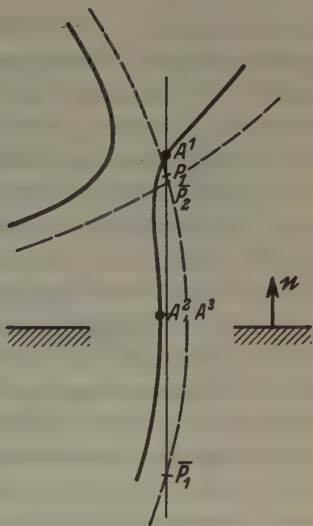


Fig. 8.

Fig. 7. Kombination von Interferenz- und optischer Reflexion bei sehr streifendem Einfall, jedoch vor Eintritt der optischen Totalreflexion.

Fig. 8. Wie Bild 7, jedoch mit optischer Totalreflexion.

Bild 2, nur mit dem Unterschied, daß die Nähe des oberen Schnittpunktes A^1 den Ansatz eines weiteren Wellenfeldes erforderlich macht. Es erweist sich somit für das Verständnis des Zusammenhangs zwischen Interferenztotalexreflexion und optischer Totalreflexion als notwendig, die übliche Annäherung der Dispersionsfläche als hyperbolischen Zylinder mit Asymptoten-ebenen aufzugeben und statt dessen als Asymptotenflächen die Lorentzkugeln zu verwenden, gemäß dem von G. Mayer zuerst bewiesenen Satz über die asymptotische Darstellung der Dispersionsfläche.

Im einzelnen ist die Bedeutung der Ausbreitungsvektoren in Bild 7 (die Gitterpunkte 1 und 2 des reziproken Gitters liegen in den Pfeilrichtungen weit außerhalb der Zeichnung):

$P_1 1$	einfallende Welle im Außenraum	A^{12}	} reflektierte Strahlen (Interferenzstrahlen) im Innern
A^{11}	} gebrochene Primärstrahlen im Kristallinnern	A^{22}	
A^{21}		A^{32}	
A^{31}		$\bar{P}_2 2$	
$\bar{P}_1 1$	optisch reflektierter Strahl		Außenraum.

Das gleiche gilt für Bild 8, nur daß $A^2 1$ und $A^3 1$ die Phasenausbreitungsvektoren der inhomogenen Wellen sind, zu denen durch den Imaginärteil der Anpassung die für die Dämpfung maßgebenden Teile des komplexen Ausbreitungsvektors hinzutreten. Die Tatsache, daß die Lorentzkugel durch den in Frage kommenden Ast der Dispersionsfläche von der Seite der Lauekugel her angenähert wird, bewirkt, daß die komplexen Schnittpunkte oberhalb der durch den Gitterpunkt 1 gelegten Grenzfläche liegen, so daß also die inhomogenen Binnenstrahlen $A^2 1$, $A^3 1$ nach dem Kristallinnern gerichtet sind.

Wegen der Amplituden der Wellen braucht hier nur allgemein gesagt zu werden, daß im Innern des Kristalls, bei gegebener Stärke der Dipolschwingungen, aus der Phasenzusammenwirkung der elementaren Kugelwellen die ebenen Wellen mit um so größeren Amplituden hervorgehen, je genauer ihre Ausbreitungsvektoren die Länge k_0 (Vakuumswert) haben. Damit also in Bild 7 die »Ausbeute« des Ausbreitungspunktes A^3 für die Erzeugung eines optischen Feldes vergleichbar ist mit der Wirksamkeit der beiden andern Ausbreitungspunkte A^1 und A^2 , muß der Schnitt A^3 »nahe« bei A^1 und A^2 , bzw. bei dem »Lauepunkt« (dem Schnitt der [gestrichelten] Lauekugeln um 1 und 2) liegen — nahe im Vergleich zur Länge k_0 . Daher wird, wenn durch steileren Einfall der Anregungspunkt P weiter nach links zu verlegt wird, der untere Schnitt A^3 bald bedeutungslos für das dynamische Problem der Wechselwirkung der Strahlen 1 und 2 werden.

Es ist aus energetischen Gründen zu erwarten, daß die Existenz des oberen Ausbreitungspunktes A^1 der Energieströmung eine neue Bahn ermöglicht, so daß bei Bild 8 die Punkte A^2 und A^3 auch im absorptionsfreien Kristall nicht mehr eine optische Totalreflexion des einfallenden Strahls veranlassen können; ebensowenig wird aber A^1 mit A^2 oder A^3 eine Interferenztotalreflexion ergeben, solange der dritte Ausbreitungspunkt angeregt ist, denn vom Standpunkt der Bragg'schen Reflexion aus betrachtet, bewirkt der dritte Schnittpunkt genau so eine »Aufhellung« (d. h. Schwächung der Reflexion) wie im Fall eines zu zwei

Interferenzstrahlen hinzutretenden dritten Interferenzstrahls. Aber auch schon die zum Unterschied von Bild 2 zur Oberfläche unsymmetrische Lage der beiden komplexen Ausbreitungspunkte A^2 und A^3 drückt eine Abänderung des Intensitätsverhältnisses von einfallendem zu optischem Strahl zu Ungunsten des letzteren¹⁾, also eine Aufhellung der optischen Totalreflexion aus, ohne Interferenztotalreflexion zuzulassen. Es wird die Aufgabe des rechnenden Teils dieser Arbeit sein, die Größe und den Verlauf dieser Aufhellungen zu ermitteln.

Die geometrische Konstruktion läßt ersichtlich bei gegebener Ordnung der Interferenzen 1 und 2 und bei gegebener Richtung der Grenzflächennormalen n folgende Gebietseinteilung zu, die durch charakteristische Lagen der durch P_1 gelegten Grenzflächennormalen bestimmt ist (Bild 9):

- I. P_1 rechts der Grenzgeraden I/II, sehr streifender Einfall: wesentlich optische Totalreflexion; mit steiler werdendem Einfall zunehmende Schwächung der optischen Totalreflexion durch Auftreten des Interferenzstrahls 2.
- II. In diesem Gebiet drei reelle Ausbreitungspunkte: die optische Totalreflexion hat aufgehört, die Interferenztotalreflexion noch nicht eingesetzt. Gebiet einer »Dreifachpendellösung«.
- III. Gebiet der Interferenztotalreflexion. Der untere (reelle) Schnittpunkt A^3 ist bereits so weit fortgerückt, daß der optisch reflektierte Strahl unmerklich schwach geworden ist. Die beiden oberen Schnitte sind komplex. Übliche Lösung der Interferenztotalreflexion.
- IV. Nur die zwei reellen Schnitte A^1 und A^2 sind zu berücksichtigen: übliche »Pendellösung« — genauer gesagt, da mit zwei Ausbreitungspunkten zu konstruieren: »Doppelpendellösung« — der Interferenztheorie.

Offensichtlich ist insbesondere die Breite des Gebietes II sehr stark von den Einzelheiten der Dispersionsfläche und von der Stellung der Grenz-

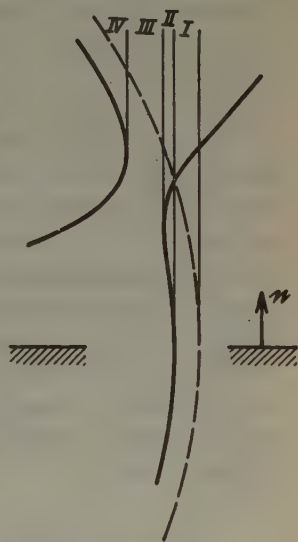


Fig. 9.

Gebietseinteilung durch die Dispersionsfläche und die Richtung der Grenzflächennormalen.

1) Weil der Abstand A^2 bzw. A^3 bis P_1 kleiner ist als bis \bar{P}_1 .

flächennormale abhängig. Verschwindend schmal wird das Gebiet II, wenn die Oberfläche des Kristalls normal zu der unteren Wendetangente an die rechte Schale der Dispersionsfläche abgeschliffen ist. Die beiden in Bild 7 getrennt liegenden unteren Ausbreitungspunkte A^2 und A^3 fallen dann zusammen in den Wendepunkt und die Gebiete I der optischen Totalreflexion und III der Interferenztotalreflexion grenzen unmittelbar aneinander. Experimentell würde dieser Fall ein vergrößertes Gesamtgebiet der Totalreflexion, d. h. scheinbar einen vergrößerten Brechungsdefekt Δ ergeben. Der Übergang dieser hier getrennten Einzelfälle ineinander wird in der nachstehenden Arbeit an Hand eines speziellen Beispiels gezeigt werden.

In dem praktisch oft wichtigen Fall, daß die Grenzfläche eine Symmetrieebene des Kristalls ist, wird zugleich mit dem Interferenzstrahl 2 von Bild 7 ein dazu spiegelsymmetrisch nach Innen gerichteter Strahl 3 auftreten müssen. Dieser Fall ist nach den hier gegebenen Prinzipien und unter Verwendung der bei G. Mayer angegebenen Dispersionsfläche von drei Interferenzstrahlen (l. c. Figg. 16 u. 17) qualitativ leicht zu diskutieren. Es ergibt sich, daß die Breite des Wechselwirkungsgebietes von den von den Strahlen eingeschlossenen Winkeln abhängt und daß unter Umständen 4-fach-Pendellösungen trennend zwischen die Gebiete mit vorwiegend optischer und mit vorwiegend interferenzmäßiger Totalreflexion treten.

§ 4. Gibt es eine „Fresnelsche Lösung“ im Braggfall?

Bei der Behandlung des Falles zweier Strahlen (Primär- und Sekundärstrahl) läßt sich unter Zugrundelegung nur einer Grenzfläche eine der Fresnelschen optischen gleichwertige Lösung, die zu bestimmten Amplitudenverhältnissen der außen und innen bestehenden Strahlen führt, ohne Schwierigkeit dann aufstellen, wenn entweder der Lauefall vorliegt, d. h. beide inneren Strahlen sich von der Oberfläche entfernen, oder wenn im Braggfall innerhalb des Gebietes der Totalreflexion die inneren Felder exponentiell gedämpft sind. Hingegen ergibt sich in den an das Gebiet der Totalreflexion beiderseits anschließenden Einfallsgebieten keine feste Bestimmung der reflektierten Amplitude: die »Pendellösung« im Braggfall kann nicht festgelegt werden, weil sich für den aus der Grenzfläche austretenden Strahl 2 keine einschränkende Bedingung an der Grenze findet. Eine solche Bedingung (Auslöschung der störenden Randfelder im Kristallinnern) ergibt sich nur für innere Randstrahlen, für Strahl 2 also an der unteren Grenzfläche einer Kristallplatte, nicht aber an ihrer oberen Grenzfläche, wo der zu 2 ge-

hörende Randstrahl außerhalb des Kristalls liegt, und nicht stört. Für die Platte ergeben sich (Bild 10) aus den Auslöschungen der zum Primärstrahl gehörenden Randwelle am oberen und der zum Sekundärstrahl gehörenden Randwelle am unteren Rand gerade eindeutig die 2 Amplituden¹⁾ α^1 und α^2 , mit denen die Wellenfelder A^1, A^2 (Bild 5) anzusetzen sind, und hieraus ebenso eindeutig die Amplituden der reflektierten und durchtretenden Strahlen (aber in Abhängigkeit von den Planplatteninterferenzen). Aber für die Platte unendlicher Dicke (»halber Kristall«) gibt es nur eine einzige Bestimmungsgleichung für die α und daher keine Eindeutigkeit der Lösung.

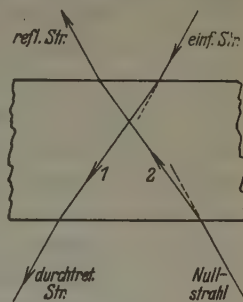


Fig. 10.

Rand- und Binnenfelder für die Kristallplatte.

Es fragt sich, ob man in Analogie zum Fresnelschen Verfahren beim Licht eines der Wellenfelder A^1 oder A^2 (Bild 5) unterdrücken und hierdurch eine Eindeutigkeit der Lösung erzielen kann und darf. Da in beiden Feldern A^1 und A^2 ganz verschiedene Amplitudenverhältnisse der Strahlen 1 und 2 und somit auch ihrer Randstrahlen bestehen, würde es physikalisch einen großen Unterschied machen, welches von den Wellenfeldern man unterdrückt. Man erhält auf diesem Wege also sicherlich keine direkt prüfbare Reflexionsformel. (Es ist zu beachten, daß die Randgebiete physikalisch wesentlich sind, da sie zum »integralen Reflexionsvermögen« $1/4$ bis $1/3$ der Gesamtintensität beitragen.)

Und doch muß dies Verfahren der Unterdrückung eines Ausbreitungspunktes als Lösung des Fresnelschen Problems angesprochen werden, sofern wir den

Sinn des — nicht physikalisch realisierbar bestimmten — Fresnelproblems des halben Kristalls wie in § 1 darin erblicken, eine Hilfslösung zu liefern, aus der das völlig realisierbare und bestimmte Problem der Kristallplatte sich

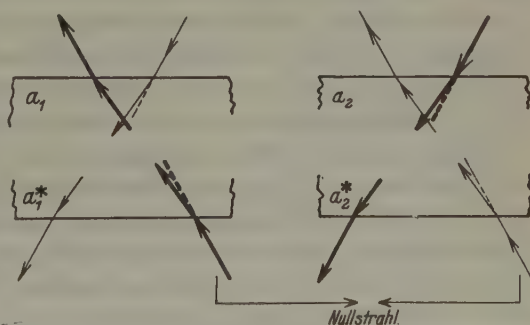


Fig. 11. Aufbau des optischen Feldes der Platte aus Teilfeldern, die den Fresnelschen Lösungen entsprechen.

1) Hier ist nur einer der Polarisationsfälle \parallel oder \perp zur Ebene (1, 2) in Betracht gezogen.

ohne neues Eingehen auf die Dynamik im Körper durch rein wellenkinematische Betrachtungen aufbauen läßt. Stellen wir schematisch in Bild 11 die zu A^1 und A^2 gehörenden Lösungen so dar, daß die Stärke der Wellen 1 und 2 durch die Strichdicke angedeutet wird, so sehen wir in Figg. 11, a_1 und a_2 die Verhältnisse am oberen Rand und in Figg. 11, a_1^* und a_2^* die daraus folgenden Verhältnisse am unteren Rand, die sich ergeben, wenn man vom halben Kristall zur Kristallplatte übergeht. (Nur die Richtungen und Stärken der Wellen sind dargestellt, nicht zusammengehörende Teile der Strahlen; Randwellen gestrichelt.) Das Feld A^1 braucht, wie man sieht, zu seiner Realisierung in der Platte einen starken, Feld A^2 einen schwachen äußeren Strahl, der auf die untere Grenzfläche auffällt und benötigt wird, um die störende innere Randwelle von Strahl 2 fortzuschaffen. Hierdurch ist seine Amplitude und Phase bei gegebener Plattendicke völlig bestimmt. Das zu einem einzelnen Ausbreitungspunkt gehörende Feld, angewandt auf die Platte, stellt also eine Lösung dar für den Fall, daß oben und unten je ein Strahl einfällt; man prüft sofort nach, daß auch die optische Fresnelsche Lösung auf die Platte angewandt, den Einfall einer Welle von unten (die die innen gespiegelte aufhebt) erfordert. Die Zweiheit der Lösungen im Röntgenfall besagt, daß bei gegebener Richtung des einen Strahls — der andere ist spiegelsymmetrisch dazu — zwei verschiedene Amplitudenverhältnisse der einfallenden Strahlen zu solchen räumlich homogenen optischen Feldern führen.

Diese Felder sind als Hilfslösungen für das Plattenproblem anzusprechen: denn man braucht sie nur in solcher Weise zu überlagern, daß die beiden unteren einfallenden Strahlen einen »Nullstrahl« (d. h. von der Amplitude Null) liefern, um nunmehr die Lösung des Plattenproblems mit nur einem einzigen (oberen) einfallenden Strahl zu erhalten. Da die inneren Strahlen, die zu A^1 und A^2 gehören, nicht genau gleiche Ausbreitungsvektoren haben, entsteht so die (räumlich inhomogene) Pendellösung mit den Platteninterferenzen.

Die Antwort auf die Frage dieses Paragraphen lautet mithin: betrachtet man an der Fresnelschen Lösung der Optik ihre Eignung als Hilfslösung für das Plattenproblem als das Wesentliche, so sind die röntgenographischen Felder, die durch je einen auf der Dispersionsfläche gelegenen Ausbreitungspunkt dargestellt werden, die »Fresnelschen Lösungen« für diesen Fall. Nur sind mit der Aufstellung dieser Hilfslösungen wegen ihrer Vielfachheit keine eindeutigen Aussagen über »das Reflexionsvermögen« des halben Kristalls verknüpft, sofern man sich im Randgebiet des Braggfalls befindet.

Aussagen über das Reflexionsvermögen, die unabhängig von der unteren Grenzfläche des Körpers sind und sich daher zur experimentellen Prüfung eignen, erhält man auf zweierlei Arten: entweder von der Plattenlösung aus durch die Mittelung sei es über die Plattendicke¹⁾, sei es über die Einfallrichtung der Strahlen. Beide Mittelungsarten führen zu einem verhältnismäßig langsamen Intensitätsabfall der Zylinderhutkurve. Oder aber man führt die ganze Rechnung nicht am durchsichtigen, sondern am absorbierenden Kristall durch, wie es Darwin²⁾, später Waller³⁾ und Prins⁴⁾ getan haben. Die durch die Ausbreitungspunkte A dargestellten Felder haben dann exponentielle Dämpfungen, und zwar verschieden starke. Für dasjenige Feld A^1 , das am stärksten nach Innen gedämpft ist, verschwindet bei gegebener Plattendicke H die störende innere Randwelle 2 am schnellsten. Denken wir uns das Produkt aus H und dem Dämpfungskoeffizienten κ der Welle groß genug, um die Randwelle 2 vernachlässigen zu können, so ist das Feld A^1 für sich allein in der Platte existenzfähig — während bei der gleichen Massenabsorption das schwächer gedämpfte Feld A^2 allein in der Platte nicht bestehen kann. Das Verfahren von Darwin usw. läuft darauf hinaus, durch Streichung von A^2 die zur Eindeutigkeit notwendige Auswahl zu treffen, wobei die Pendellösung mit ihren räumlichen Schwebungen durch ein homogenes gedämpftes optisches Feld ersetzt wird.

Es ist a priori nicht einzusehen, daß dies Verfahren den Anschluß an die Messungen stets finden wird. Denn bei der Reflexion an Kristallplatten von etwa Millimeterdicke reicht die Massenabsorption meist nicht aus, um den Durchtritt von Feldern durch die Platte zu verhindern, und dementsprechend wird auch das stärkst-gedämpfte Feld eine innere Randwelle 2 aufweisen, die noch stört. Dann bleibt aber nichts übrig, als auf das Plattenproblem mit beiden Feldern A^1 und A^2 und eine entsprechende Mittelung zurückzugreifen. Allerdings sind die Reflexionsmessungen bisher meist mit ziemlich weichen Strahlen an dicken Calcitstücken durchgeführt worden und daher mag es kommen, daß das Darwinsche Verfahren praktisch befriedigende Werte des integralen Reflexionsvermögens gibt, die mit den rechnerisch zu erwartenden bis auf etwa 5% übereinstimmen. Die Randgebiete liefern in der Darwinschen Behandlung 30% soviel reflektierte Intensität, wie das Gebiet der Totalreflexion allein; bei der Mittelung über die Dicke der Kristallplatte

1) So bei Ewald, Ann. Physik **54** (1918) 592.

2) Darwin, C. G., Philos. Mag. **27** (1914) 675.

3) Waller, I., Diss. Uppsala 1925.

4) Prins, J. A., Z. Physik **63** (1930) 477.

(Ewald) 50% und bei der Mittelung über die Einfallrichtungen bei fester Dicke noch etwas mehr. Die beiden letzten Werte wären nicht verträglich mit der Genauigkeit der Messungen, die bisher ausgeführt worden sind.

Zusammenfassung.

Die »optische Totalreflexion« und die »Interferenztotalexreflexion« der Röntgenstrahlen werden definiert und aus allgemeinen Betrachtungen an Hand der Dispersionsfläche in ihrem Zusammenhang qualitativ anschaulich aufgeklärt, als Vorarbeit für die im Teil II durchgeführte rechnerische Behandlung.

Die Fresnelsche Lösung des Problems der Reflexion des Lichtes (oder der Röntgenstrahlen) an einer einzigen Oberfläche wird begrifflich neu diskutiert und ihr Wert darin gefunden, daß sie eine Hilfslösung für das Problem der Kristallplatte (mit zwei Grenzflächen) ist.

Von hier aus ergeben sich neue Gesichtspunkte zur begrifflichen Klärung der Schwierigkeiten, die für die Aufstellung »Fresnelscher Reflexionsformeln« für Röntgenstrahlen im Randgebiet des Braggfalls bestehen.

Stuttgart, Instit. f. theoret. Physik d. Techn. Hochschule.

Eingegangen am 26. Februar 1936.

Die optische und die Interferenz-Totalreflexion bei Röntgenstrahlen. II.

Von Erich Schmid in Stuttgart¹⁾.

Inhaltsübersicht.

	Seite
§ 1. Dipolansatz und Feld einer Kristallplatte	166
§ 2. Aufstellung der allgemeinen Lösung für die Kristallplatte	170
§ 3. Näherungsformeln für die Randstrahlkoeffizienten	171
§ 4. Einschränkung der Zahl der Elementarfelder.	173
§ 5. Die optische Reflexion der Röntgenstrahlung; Gültigkeit der Fresnel- schen Formeln der Lichtoptik	179
§ 6. Optische Reflexion mit Interferenzreflexion	181
§ 7. Numerische Rechnung für Calcit	192
Zusammenfassung	195

Einleitung.

In dem vorangehenden Teil I²⁾ wurde das Verhältnis der optischen zu der interferenzmäßigen Totalreflexion der Röntgenstrahlen qualitativ geklärt. Die Aufgabe von Teil II ist die quantitative Berechnung des Einflusses, den eine Wechselwirkung beider Arten von Totalreflexion ausüben kann. Diese Rechnung wird soweit möglich allgemein gehalten werden; um aber zu klaren zahlenmäßigen Angaben zu kommen, muß schließlich ein experimentell realisierbarer Fall — bei Calcit — zugrunde gelegt werden (§ 7).

Wie in I gezeigt, ist das Kennzeichnende der Untersuchung das Auftreten eines dritten Elementarfeldes, dargestellt durch den Punkt A^3 der dortigen Figuren 7 und 8. Dies Feld erfordert die Bestimmung einer weiteren Amplitude α^3 , die zu den Unbekannten α^2 und α^1 für die beiden andern Elementarfelder hinzutritt. Ist schon im Randgebiet des Bragg-falls bei zwei elementaren Feldern die Bedeutung der »Fresnelschen Lösung« für das Reflexionsvermögen diskussionsbedürftig, so gilt das erst recht bei der Kombination mit der optischen Totalreflexion. In § 4 schließen wir uns einer Erweiterung des Darwinschen Verfahrens an, um durch den Grenzübergang vom absorbierenden Kristall her zu einer genügenden Einschränkung der zur Auswahl stehenden Elementarfelder zu gelangen, im Einklang mit den in § 4 von Teil I dargelegten Grundsätzen. Die allgemeinen Formeln finden sich in § 6, die speziellen für Calcit

1) Von der Abteilung für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule Stuttgart als Dissertation angenommen.

2) Ewald, P. P. u. Schmid, E., Die optische und die Interferenz-Totalreflexion bei Röntgenstrahlen I. Z. Kristallogr. **94** (1936) 150 (vorstehend; zitiert als I).

in § 7. Die Bilder 9 und 10 geben den berechneten Einfluß bei einer Anordnung an, die in Bild 5 dargestellt ist.

§ 1. Dipolansatz und Feld einer Kristallplatte.

Zugrunde gelegt werde ein schiefwinkliges Dipolgitter mit Basis. Die Achsenvektoren seien a_1, a_2, a_3 , die reziproken Achsen b_1, b_2, b_3 , das Zellvolumen $v = a_1[a_2 a_3]$. Ein beliebiger Gitterpunkt ist durch den vom Ursprung 0 aus gezogenen Fahrstrahl $r_{ik} = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3 + r_k$ gegeben, ein Gitterpunkt im reziproken Raum durch den Vektor $h = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3$. Die 3 Indizes $h_1 h_2 h_3$ werden wir häufig zu einer Größe h zusammenfassen; in diesem Falle ordnen wir dem Ursprung den Wert $h = 1$ zu.

Die Kristallplatte möge als äußere Oberflächennormale die Richtung von b_3 besitzen; sie sei begrenzt von den Gitterebenen $l_3 = 0$ und $l_3 = -L$, seitlich aber unbegrenzt. Die Dicke $|\mathfrak{D}| = D$ ist die Projektion des Vektors $-L a_3$ auf die b_3 -Achse (s. Bild 1).

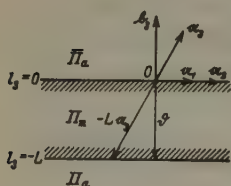


Bild 1.

Die Kristallplatte nebst einigen Bezeichnungen.

Gesucht sind die Potentiale und Felder, welche entstehen, wenn die Kristallplatte von einer Dipolwelle mit dem Ausbreitungsvektor \mathfrak{R}^1) durchzogen wird, so daß das Moment der Dipole der k -ten Sorte bis auf den Zeitfaktor $e^{-i\omega t}$ ist

$$p_{ik} = p_k e^{2\pi i \mathfrak{R} r_{ik}}. \quad (1)$$

Wir gehen aus von dem Potential einer einzigen Netzebene, die parallel zur Oberfläche angenommen werde ($l_3 = \text{const.}$) und eine einzige Atomsorte als einfaches zweidimensionales Gitter enthalten möge. Den Ausdruck dafür hat Waller²⁾ als zweidimensionale Summe über alle zur Oberfläche senkrechten Geraden durch Gitterpunkte im reziproken Raum angegeben. Mit Hilfe der Gleichungen

$$\mathfrak{f}_h = \mathfrak{R} + \mathfrak{h}_v = \mathfrak{R} + h_1 b_1 + h_2 b_2 + \nu b_3 \quad (2)$$

$$(\mathfrak{f}_h)^2 = (\bar{\mathfrak{f}}_h)^2 = k_0^2 = (\omega/2\pi c)^2, \quad (3)$$

wo h_1, h_2 ganzzahlig, werden jedem Oberflächenlot ($h_1 h_2$) durch einen Gitterpunkt im reziproken Raum zwei (nicht ganzzahlige) Werte ν_h und $\bar{\nu}_h$ ($\nu_h < \bar{\nu}_h$) und entsprechend 2 Randstrahlausbreitungsvektoren \mathfrak{f}_h und $\bar{\mathfrak{f}}_h$ zugeordnet. Eine Residuumbildung führt dann auf folgenden Wert des Potentials in einem Punkte $r = \xi a_1 + \eta a_2 + \zeta a_3$:

1) Wir verstehen durchweg unter \mathfrak{R} das $1/2\pi$ fache des üblichen Werts.

2) Waller, I., Upps. Univ. Arsskrift 1925.

$$\Pi_{l_3} = \frac{2i}{v} \sum_{h_1, h_2 = -\infty}^{+\infty} \frac{e^{2\pi i (\mathfrak{t}_h \tau - \nu_h l_3)}}{b_3^2 (\nu_h - \nu)} \quad \text{für } \zeta < l_3, \text{ d. h. unterhalb der Netzebene} \quad (4a)$$

$$\bar{\Pi}_{l_3} = \frac{2i}{v} \sum_{h_1, h_2} \frac{e^{2\pi i (\bar{\mathfrak{t}}_h \tau - \bar{\nu}_h l_3)}}{b_3^2 (\nu_h - \nu)} \quad \text{für } \zeta > l_3, \text{ d. h. oberhalb der Netzebene.} \quad (4b)$$

Die unbedingte Konvergenz der Summe wird erzielt, wenn zu k_0 ein imaginärer Zusatz hinzugefügt wird, der größer als ein eventueller Imaginärteil von \mathfrak{R} ist.

Um die Ausbreitungsvektoren \mathfrak{t}_h und $\bar{\mathfrak{t}}_h$ zu finden, greife man irgend-einen Gitterpunkt $h(h_1 h_2 h_3)$ des erzeugenden Oberflächenlots heraus und beschreibe um ihn die Lauekugel (Radius $\cdot k_0$), schneide diese mit der »Anpassungsgeraden«, die als Oberflächenlot durch den vom Vektor $-\mathfrak{R}$ bestimmten Ausbreitungspunkt A definiert ist und verbinde die beiden Schnittpunkte P_h und $P_{\bar{h}}$ mit dem Gitterpunkt h

(Bild 2). Dann ist $\overrightarrow{P_h h} = \mathfrak{t}_h$ und $\overrightarrow{P_{\bar{h}} h} = \bar{\mathfrak{t}}_h$.

Ferner ist der Vektor

$$\overrightarrow{P_h A} = \mathfrak{t}_h - \mathfrak{h} - \mathfrak{R} = (\nu_h - h_3) b_3 = \varrho_h b_3; \quad (5)$$

$\nu_h |b_3|$ erhält man also bei der Durchführung der Konstruktion für den Punkt $(h_1 h_2 0)$ des reziproken Gitters als $P_h A$. Zweckmäßiger ist es jedoch, h_3 nicht den Wert 0 zu geben, sondern so zu wählen, daß $|\varrho_h| \leq 1/2$; da h_3 eine ganze Zahl ist, gelten die Gl. (4) auch, wenn ν und $\bar{\nu}$ durch ϱ und $\bar{\varrho}$ ersetzt werden.

Das Potential Π_a oberhalb der Kristallplatte (Bild 1) erhält man als Summe der Potentiale (4b) der Netzebenen von $l_3 = 0$ bis $l_3 = -L$; gleicherweise Π_a unterhalb der Platte aus den Potentialen (4a). Das Potential Π_m im Innern der Platte wird gefunden, indem man vom Potential Π_B des unendlichen Gitters die Potentiale Π_i und $\bar{\Pi}_i$ zweier Halbräume, von $l_3 = +\infty$ bis $l_3 = 0$ und von $l_3 = -L$ bis $l = -\infty$ reichend, abzieht. Das Binnenpotential ist die dreifache Summe

$$\Pi_B = \frac{1}{\pi v} \sum_{h_1, h_2, h_3} \frac{e^{2\pi i \mathfrak{R} \tau}}{\mathfrak{R}_h^2 - k_0^2}, \quad (6)$$

wobei der Ausbreitungsvektor

$$\mathfrak{R}_h = \mathfrak{R} + \mathfrak{h} = \mathfrak{R} + h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3 \quad (7)$$

vom Ausbreitungspunkt A nach dem Gitterpunkt h führt (Bild 2)¹⁾.

1) Der Index h steht bei den Vektoren \mathfrak{R} für $h_1 h_2 h_3$, bei den Vektoren \mathfrak{t} dagegen für $h_1 h_2 \nu$; während die Pfeilspitze von \mathfrak{R} durch die 3 Koordinaten

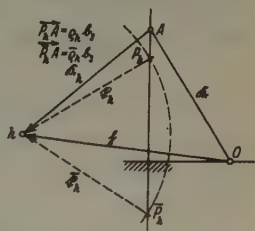


Bild 2. Rand- und Binnenstrahlen.

Man erhält demnach

$$\bar{\Pi}_a = \frac{2i}{v} \sum_{h_1 h_2} \frac{\{1 - e^{2\pi i \bar{v}_h (L+1)}\} e^{2\pi i \bar{t}_h \tau}}{b_3^2 (\bar{v}_h - v_h) (1 - e^{2\pi i \bar{v}_h})} \quad (8a)$$

$$\Pi_a = \frac{2i}{v} \sum_{h_1 h_2} \frac{\{1 - e^{-2\pi i v_h (L+1)}\} e^{2\pi i (t_h \tau + v_h L)}}{b_3^2 (\bar{v}_h - v_h) (1 - e^{-2\pi i v_h})} \quad (8b)$$

$$\begin{aligned} \Pi_m = \Pi_B - \Pi_i - \bar{\Pi}_i = \Pi_B - \frac{2i}{v} \sum_{h_1 h_2} \frac{e^{2\pi i t_h \tau}}{b_3^2 (\bar{v}_h - v_h) (1 - e^{-2\pi i v_h})} \\ - \frac{2i}{v} \sum_{h_1 h_2} \frac{e^{2\pi i (t_h \tau + \bar{v}_h L)}}{b_3^2 (\bar{v}_h - v_h) (1 - e^{2\pi i \bar{v}_h})}. \end{aligned} \quad (8c)$$

Mit Benützung der Umformung $v_h L = v_h b_3 L a_3 = (\mathfrak{R}_h - \mathfrak{I}_h) \mathfrak{D} + h_3 L$ und der Abkürzungen

$$\bar{\mu}_h = \frac{i}{4\pi k_0^2} b_3^2 (\bar{v}_h - v_h) (1 - e^{2\pi i \bar{v}_h}) \quad (9a)$$

$$\mu_h = \frac{i}{4\pi k_0^2} b_3^2 (\bar{v}_h - v_h) (1 - e^{-2\pi i v_h}) \quad (9b)$$

$$\bar{p}_h = 1 - e^{2\pi i \bar{v}_h (L+1)} = 1 - e^{2\pi i (\mathfrak{R}_h - \mathfrak{I}_h) \mathfrak{D}} \cdot e^{2\pi i \bar{v}_h} \quad (10a)$$

$$p_h = 1 - e^{-2\pi i v_h (L+1)} = 1 - e^{-2\pi i (\mathfrak{R}_h - \mathfrak{I}_h) \mathfrak{D}} \cdot e^{-2\pi i v_h} \quad (10b)$$

lassen sich die Gl. (8) schreiben, wenn man gleichzeitig, um das Hertzsche Potential zu erhalten, Dipolansatz Gl. (1) und Basis durch die Struktur-faktoren \mathfrak{S} berücksichtigt:

$$\mathfrak{S}_h = \sum_k p_k e^{-2\pi i \bar{v}_h \tau_k}, \mathfrak{S}_{kv} = \sum_k p_k e^{-2\pi i \bar{v}_h \tau_k}, \mathfrak{S}_{h\bar{v}} = \sum_k p_k e^{-2\pi i \bar{v}_h \tau_k}; \quad (11)$$

$$\bar{\mathfrak{P}}_a = -\frac{1}{2\pi v k_0^2} \sum_{h_1 h_2} \mathfrak{S}_{h\bar{v}} \cdot \frac{\bar{p}_h}{\bar{\mu}_h} \cdot e^{2\pi i \bar{t}_h \tau} \quad (12a)$$

$$\mathfrak{P}_a = -\frac{1}{2\pi v k_0^2} \sum_{h_1 h_2} \mathfrak{S}_{hv} \frac{p_h}{\mu_h} e^{2\pi i [t_h (\tau - \mathfrak{D}) + \mathfrak{R}_h \mathfrak{D}] } \quad (12b)$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{P}_m = \frac{1}{\tau v} \sum_{h_1 h_2 h_3} \mathfrak{S}_h \frac{e^{2\pi i \mathfrak{R}_h \tau}}{\mathfrak{R}_h^2 - k_0^2} + \frac{1}{2\pi v k_0^2} \sum_{h_1 h_2} \mathfrak{S}_{h\bar{v}} \frac{1}{\bar{\mu}_h} e^{2\pi i t_h \tau} \\ + \frac{1}{2\pi v k_0^2} \sum_{h_1 h_2} \mathfrak{S}_{h\bar{v}} \frac{1}{\bar{\mu}_h} e^{2\pi i [t_h (\tau - \mathfrak{D}) + \mathfrak{R}_h \mathfrak{D}]}. \end{aligned} \quad (12c)$$

$h_1 h_2 h_3$ des Gitterpunkts im reziproken Raum festgelegt ist, kann diejenige von \mathfrak{t} an sich in jedem Punkt des Oberflächenlots ($h_1 h_2$) liegen und wird erst durch Gl. (5) u. $|q| \leq 1/2$ festgelegt. (Vektor \mathfrak{R} weist nach 0.)

Aus dem Hertzschcn Potential (12) werden die Feldstärken durch doppelte Rotationsbildung erhalten:

$$\mathfrak{E}_a = \frac{2\pi}{v} \sum_{h_1 h_2} \mathfrak{E}_{h\nu \perp \mathfrak{f}_h} \cdot \frac{1}{\mu_h} \left\{ e^{2\pi i \mathfrak{f}_h \tau} - e^{2\pi i [\mathfrak{R}_h \mathfrak{D} + \nu_h + \mathfrak{f}_h (\tau - \mathfrak{D})]} \right\} \quad (13a)$$

$$\mathfrak{E}_a = \frac{2\pi}{v} \sum_{h_1 h_2} \mathfrak{E}_{h\nu \perp \mathfrak{f}_h} \cdot \frac{1}{\mu_h} \left\{ e^{2\pi i [\mathfrak{f}_h (\tau - \mathfrak{D}) + \mathfrak{R}_h \mathfrak{D}]} - e^{2\pi i (\mathfrak{f}_h \tau - \nu_h)} \right\} \quad (13b)$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_m = \mathfrak{E}_B - \frac{2\pi}{v} \sum_{h_1 h_2} \mathfrak{E}_{h\nu \perp \mathfrak{f}_h} \cdot \frac{1}{\mu_h} e^{2\pi i \mathfrak{f}_h \tau} \\ - \frac{2\pi}{v} \sum_{h_1 h_2} \mathfrak{E}_{h\nu \perp \mathfrak{f}_h} \cdot \frac{1}{\mu_h} e^{2\pi i [\mathfrak{f}_h (\tau - \mathfrak{D}) + \mathfrak{R}_h \mathfrak{D}]} \end{aligned} \quad (13c)$$

wobei jeweils die zur Wellenfront senkrechten Komponenten der Strukturamplituden wirksam bleiben.

Der 1. Term des Feldausdrucks für \mathfrak{E}_m Gl. (13 c) stellt die Binnenwellen mit den Ausbreitungsvektoren \mathfrak{R}_h dar (vgl. Bild 2; die zum Binnenfeld gehörigen Größen sind in den Figuren durch volle, die den Randfeldern zugehörigen durch gestrichelte Linien und Kurven gekennzeichnet); der 2. und 3. Term die schräg von oben nach unten bzw. von unten nach oben verlaufenden inneren Randwellen, deren Richtungen paarweise spiegelbildlich in bezug auf die Kristalloberfläche sind (mit den Ausbreitungsvektoren \mathfrak{f}_h und $\bar{\mathfrak{f}}_h$). Jede innere Randwelle setzt sich über den Rand hinaus fort und bildet zusammen mit einer von diesem Rand ausgehenden Welle, welche denselben Ausbreitungsvektor, aber im allgemeinen andere Phase besitzt, die äußere Randwelle. Jedem Randwellenpaar sind unendlich viele Binnenwellen zugeordnet, welche dieselbe Tangentialkomponente des Ausbreitungsvektors in bezug auf die Berandung besitzen. Alle die zu einem bestimmten Ausbreitungspunkt A gehörenden Wellen bilden eine Einheit, ein elementares Interferenzfeld; durch die Festlegung einer Welle sind die Amplituden und Ausbreitungsvektoren sämtlicher Wellen des Büschels bestimmt.

Bisher nahmen wir den Ausbreitungsvektor \mathfrak{R} , also auch den Ausbreitungspunkt als beliebig an; der freien Wahl dieses Punktes steht jedoch die Forderung entgegen, daß das Feld sowohl im Vakuum wie im Medium dynamisch abgeschlossen sein muß. Diese Bedingung ist für das Vakuum durch die Gl. (3) $\mathfrak{f}^2 = k_0^2$ erfüllt; für das Medium bedeutet sie die Notwendigkeit, den Ausbreitungspunkt bzw. die Ausbreitungspunkte auf der Dispersionsfläche zu wählen und die von den Berandungen ausgehenden inneren Störfelder \mathfrak{E}_i und $\bar{\mathfrak{E}}_i$ zum Verschwinden zu bringen.

§ 2. Aufstellung der allgemeinen Lösung für die Kristallplatte.

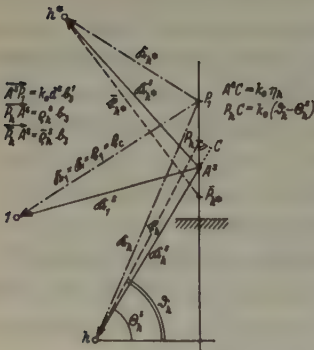
Fällt auf den Kristall eine Welle

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \cdot e^{2\pi i \mathfrak{k}_c \tau + i \omega t} \quad (14)$$

auf, so würde der Ansatz nur eines Elementarfeldes wohl zur gegenseitigen Auslöschung einer Komponente der einfallenden Welle und der mit dieser gleichlaufenden inneren Randwelle \mathfrak{k}_1 genügen; es treten jedoch gleichzeitig mit dieser inneren Randwelle deren weitere auf, und zwar zwei je Gitterlot, bei n Oberflächenloten durch Punkte des reziproken Gitters also $2n$ (Grenzwert $2n = \infty$), die nur durch den Ansatz weiterer Elementarfelder kompensiert werden können.

Da die ($2n$ -schalige) Dispersionsfläche des Mediums von der Anpassungsgeraden in $4n$ verschiedenen — reellen oder komplexen — Ausbreitungspunkten (welche sich infolge der Gitterperiodizität mit der Periode b_3 wiederholen) geschnitten wird, reicht die Zahl der Ausbreitungspunkte, genauer der Elementarfelder eines Periodizitätsintervalls gerade hin, sämtliche Randbedingungen — das sind $2 \cdot 2n = 4n$ infolge der Transversalität der Wellen — zu befriedigen.

Die Ausbreitungspunkte wollen wir durch einen oberen Index kennzeichnen, der allgemein s genannt werden soll. Größen ohne oberen Index beziehen sich von jetzt ab, wofern nicht anders angegeben, auf den Anregungspunkt P , der durch den Vektor $-\mathfrak{k}_c$ festgelegt ist. Da wir verlangen, daß der einfallende Strahl durch den zum Ursprung ($h=1$) führenden Randstrahl \mathfrak{k}_1 aufgehoben werden soll, so werden die Ausbreitungsvektoren \mathfrak{k}_c , \mathfrak{k}_1 , \mathfrak{R}_1 , \mathfrak{R} identisch und $P = P_1$. Der Abstand des Ausbreitungspunktes A^s vom Anregungspunkt P sei $k_0 d^s$, positiv in Richtung nach dem Kristallinnern, d. i. Richtung $-b_3$ gezählt (wie die Größen ν und ϱ). Es ist dann (Bild 3)



Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich die vollständigen Randbedingungen

$$0 = \mathfrak{E}_i + \mathfrak{E}_r + \mathfrak{E}_0 e^{2\pi i t_c \tau} =$$

$$= \mathfrak{E}_0 e^{2\pi i t_c \tau} - \frac{2\pi}{v} \sum_{s, h_1, h_2} \left\{ \mathfrak{S}_{h\nu}^s \frac{e^{2\pi i t_h \tau}}{\mu_h^s} + \mathfrak{S}_{h\nu}^s \frac{e^{2\pi i [t_h(\tau - \mathfrak{D}) + \mathfrak{R}_h^s \mathfrak{D}]} }{\mu_h^s} \right\} \quad (17)$$

umformen und, da diese Vektorgleichungen überall innerhalb der Kristallplatte gelten müssen, aufspalten in Gleichungen für jedes Wertepaar $h_1 h_2$:

$$\sum_s \mathfrak{S}_{h\nu}^s \cdot \frac{1}{\mu_h^s} = \begin{cases} 2\pi \mathfrak{E}_0 & \text{für } h = 1 \text{ (Ursprung)} \\ 0 & \text{für } h \neq 1 \end{cases} \quad \text{oberer Rand (18a)}$$

$$\sum_s \mathfrak{S}_{h\nu}^s \cdot \frac{e^{-2\pi i k_s d^s D}}{\mu_h^s} = 0, \quad \text{unterer Rand (18b)}$$

wobei also \mathfrak{S} durch Gl. (11), μ_h^s durch die Gleichungen (9) und (15) definiert ist. Jede dieser unendlich vielen Vektorgleichungen kann nach zwei zum zugehörigen Randstrahl \mathfrak{f}_h bzw. \mathfrak{f}_h senkrechten, sonst beliebigen Richtungen aufgespalten werden. Man erhält als Anzahl der Gleichungen somit — wie verlangt — das Vierfache der Zahl der Grenzflächenlote durch Punkte des reziproken Gitters. Hat man die Gl. (18) nach den Größen \mathfrak{S}^s aufgelöst, so findet man das Feld der von der oberen Grenzfläche der Kristallplatte ausgehenden Interferenzstrahlen nach Gl. (13a) zu

$$\mathfrak{E}_a = \frac{2\pi}{v} \sum_{s, h_1, h_2} \mathfrak{S}_{h\nu}^s \cdot \frac{\bar{p}_h^s}{\mu_h^s} e^{2\pi i t_h \tau}. \quad (19a)$$

Auf der Unterseite des Kristalls ist das Feld nach Gl. (13b):

$$\mathfrak{E}_a = \frac{2\pi}{v} \sum_{s, h_1, h_2} \mathfrak{S}_{h\nu}^s \cdot \frac{p_h^s}{\mu_h^s} e^{-2\pi i k_s d^s D} \cdot e^{2\pi i [t_c \mathfrak{D} + t_h(\tau - \mathfrak{D})]}. \quad (19b)$$

Damit ist das Problem im Prinzip gelöst.

Anm.: Die Faktoren p_h^s und \bar{p}_h^s enthalten die Phasenzusammenwirkung der von den beiden Grenzflächen ausgehenden Randwellen; man befreit sich von dem Einfluß der entfernten Berandung, indem man $p = 1$ setzt, was für den nichtabsorbierenden Kristall durch den Grenzübergang eines Kristalls mit schwacher Absorption, aber sehr großer Dicke begründet werden kann.

§ 3. Näherungsformeln für die Randstrahlkoeffizienten.

Es ist (Gl. (5), Bild 2):

$$\bar{\varrho}_h^s b_3 = \mathfrak{f}_h - \mathfrak{R}_h^s = \overrightarrow{P_h} A^s; \quad \varrho_h^s b_3 = \mathfrak{f}_h - \mathfrak{R}_h^s \quad (20)$$

$$(\bar{\nu}_h^s - \nu_h^s) b_3^2 = (\bar{\varrho}_h^s - \varrho_h^s) b_3^2 = (\bar{\varrho}_h - \varrho_h) b_3^2 = 2 \mathfrak{f}_h b_3 = -2 \mathfrak{f}_h b_3; \quad (21)$$

ferner kann man die Entwicklung anschreiben:

$$(1 - e^{2\pi i \vartheta_h^s}) b_3 = (1 - e^{2\pi i \bar{\vartheta}_h^s}) b_3 = -2\pi i \bar{\varrho}_h^s b_3 (1 + i\pi \bar{\varrho}_h^s + \dots) \\ = 2\pi i (\mathfrak{R}_h^s - \mathfrak{I}_h^s) (1 - i\pi/b_3^2 (\mathfrak{R}_h^s - \mathfrak{I}_h^s) b_3 + \dots) \quad (22a)$$

$$(1 - e^{-2\pi i \vartheta_h^s}) b_3 = 2\pi i (\mathfrak{I}_h^s - \mathfrak{R}_h^s) (1 - i\pi/b_3^2 (\mathfrak{I}_h^s - \mathfrak{R}_h^s) b_3 + \dots). \quad (22b)$$

Unter Berücksichtigung dieser Gleichungen werden die Amplitudenkoeffizienten Gl. (9a) und (9b):

$$\bar{\mu}_h^s = \frac{b_3^2}{2k_0^2} (\bar{\varrho}_h - \varrho_h) \bar{\varrho}_h^s (1 + i\pi \bar{\varrho}_h^s + \dots) = \left\{ 1 - \frac{(\mathfrak{R}_h^s \mathfrak{I}_h^s)}{k_0^2} \right\} (1 + i\pi \bar{\varrho}_h^s + \dots) \quad (23a)$$

$$\mu_h^s = \frac{b_3^2}{2k_0^2} (\bar{\varrho}_h - \varrho_h) \varrho_h^s (1 - i\pi \varrho_h^s + \dots) = \left\{ 1 - \frac{\mathfrak{R}_h^s \mathfrak{I}_h^s}{k_0^2} \right\} (1 - i\pi \varrho_h^s + \dots) \quad (23b)$$

Die Amplitude eines Randstrahls ist um so größer, je kleiner der Abstand $P_h A^s$ bzw. $\bar{P}_h A^s$ ist.

In § 4 wird gezeigt werden, daß nur die Ausbreitungspunkte berücksichtigt zu werden brauchen, zu welchen kleine ϱ -Werte gehören. Dann dürfen wir aber in den obigen Gleichungen die Potenzreihenentwicklung in ϱ nach dem ersten Glied abbrechen. Führt man noch den Resonanzfehler (Brechungsindex) η_h^s des vom Ausbreitungspunkt A^s zum Gitterpunkt h führenden Binnenstrahls \mathfrak{R}_h^s ein

$$(\mathfrak{R}_h^s)^2 = k_0^2 (1 - \eta_h^s)^2 \quad (24)$$

und bezeichnet die Glanzwinkel der Strahlen \mathfrak{I}_h^s , \mathfrak{I}_h^s und \mathfrak{R}_h^s mit ϑ_h , $\bar{\vartheta}_h$ und θ_h^s (Bild 3; sie seien positiv, wenn \mathfrak{R} bzw. \mathfrak{I} eine negative b_3 -Komponente hat, also nach unten weist: $\bar{\vartheta}_h = -\vartheta_h$), so werden die Gl. (23) zu $\mu_h^s = 1 - (1 - \eta_h^s) \cos(\vartheta_h - \theta_h^s)$ u. $\bar{\mu}_h^s = 1 - (1 - \eta_h^s) \cos(\bar{\vartheta}_h - \theta_h^s)$. (25)

Für mittelgroße Winkel ϑ_h und kleinen ϱ -Wert ist (Bild 3)

$$\vartheta_h - \theta_h^s \approx \eta_h^s \operatorname{ctg} \vartheta_h \quad (26)$$

von der Größenordnung η_h^s , also $\ll 1$; somit kann in der Entwicklung der Gl. (25) nach einer cos-Reihe

$$\mu_h^s = \eta_h^s + \frac{1}{2} (\vartheta_h - \theta_h^s)^2 (1 - \eta_h^s) \quad (25')$$

der zweite Term gegen den ersten vernachlässigt werden, so daß

$$\mu_h^s = \eta_h^s \text{ bzw. } \bar{\mu}_h^s = \eta_h^s \quad (27)$$

d. h. die Randwelle besitzt denselben Amplitudenfaktor wie die zugehörige Binnenwelle (abgesehen von dem kleinen Unterschied zwischen \mathfrak{S}_h und \mathfrak{S}_{h^s}). Eine zu einer starken Binnenwelle gehörige Randwelle ist daher auch stark.

Bei fast tangentielltem Einfall $\text{ctg } \vartheta_h \gg 1$ ist nach Gl. (26)

$$\vartheta_h - \theta_h^s \gg \eta_h^s;$$

in Gl. (25') darf $(\vartheta_h - \theta_h^s)^2$ nicht mehr gegen η_h^s vernachlässigt werden. Mit Benützung der Beziehung (s. Bild 3) $(1 - \eta_h^s) \cos \theta_h^s = \cos \bar{\vartheta}_h = \cos \vartheta_h$ leitet man aus Gl. (25) durch einfache Umformung die schon von Waller¹⁾ angegebenen Formeln ab:

$$\mu_h^s = \frac{\sin \vartheta_h \sin (\vartheta_h - \theta_h^s)}{\cos \theta_h^s}; \quad \bar{\mu}_h^s = \frac{\sin \bar{\vartheta}_h \sin (\bar{\vartheta}_h - \theta_h^s)}{\cos \theta_h^s} = \frac{\sin \vartheta_h \sin (\vartheta_h + \theta_h^s)}{\cos \theta_h^s} \quad (28)$$

welche für sehr kleine Winkel die Form annehmen:

$$\mu_h^s = \vartheta_h (\vartheta_h - \theta_h^s); \quad \bar{\mu}_h^s = \vartheta_h (\vartheta_h + \theta_h^s). \quad (28')$$

Anm.: Nach der üblichen Bezeichnungsweise ist (bezogen auf P) $\theta_h = \vartheta_h$.

Zusammenstellung der Beziehungen zwischen den zum Anregungspunkt P und zu den Ausbreitungspunkten A^s gehörigen Größen (vgl. Bild 3):

$$\Re_h^s = \Re_h + k_0 d^s b_3^1 \quad (16)$$

$$\nu_h^s = \nu_h + \frac{k_0}{|b_3|} d^s; \quad \varrho_h^s = \varrho_h + \frac{k_0}{|b_3|} d^s \quad (15)$$

$$\mu_h^s = 1 - \frac{\Re_h^s \bar{\nu}_h}{k_0^2} = \mu_h + d^s \sin \vartheta_h \quad (29a)$$

$$\bar{\mu}_h^s = 1 - \frac{\Re_h^s \bar{\nu}_h}{k_0^2} = \bar{\mu}_h + d^s \sin \bar{\vartheta}_h = \bar{\mu}_h - d^s \sin \vartheta_h. \quad (29b)$$

Die Gleichungen (29a und b) setzen voraus, daß man die Entwicklung (23) in ϱ bzw. $\bar{\varrho}$ nach dem 1. Glied abbrechen darf, d. h. ϱ bzw. $\bar{\varrho} \ll 1$.

§ 4. Einschränkung der Zahl der Elementarfelder.

Die Bedingung der dynamischen Abgeschlossenheit erfordert die Lage der Ausbreitungspunkte auf der unendlich vielschaligen Dispersionsfläche. Ein zweiter geometrischer Ort für A ist die Anpassungsgerade (senkrecht zur Oberfläche durch den Anregungspunkt). Wir erhalten somit unendlich viele Ausbreitungspunkte, welche sich mit der Periode b_3 wiederholen, so daß wir uns auf ein Intervall beschränken können. Beim schwach absorbierenden Kristall, den wir voraussetzen wollen, werden alle einen mehr oder weniger großen Imaginärteil der Anpassung besitzen.

Vernachlässigt man dagegen in dem Ausdruck (6) für das Binnenpotential die kleinen Glieder, so bleiben nur die Beiträge derjenigen

1) l. c. S. 166.

n Gitterpunkte übrig, deren Abstand vom Anregungspunkt sich nur um wenig von k_0 unterscheidet. Es treffen also die Laue- und die Lorentzkugeln um die n Gitterpunkte in der Nachbarschaft des Anregungspunktes zusammen. Durch geeignete Überleitung wird aus den Lorentzkugeln die $2n$ -schalige Dispersionsfläche gewonnen. Da kein Schnittpunkt verloren geht, wird die Anpassungsgerade die Dispersionsfläche in $4n$ Ausbreitungspunkten schneiden, von welchen $2n$ in der Nachbarschaft von 0 sich befinden, während die andere Hälfte weit davon entfernt liegt, wo die Dispersionsfläche praktisch mit den Lorentzkugeln zusammenfällt. Nur in dem Fall, daß ein Strahl die Oberfläche streifend trifft, wird auch der zweite Schnittpunkt in der Nachbarschaft des Anregungspunktes liegen. Dies ist bei optischer Reflexion gerade der Fall.

Von den vom Anregungspunkt weit abliegenden Ausbreitungspunkten liegen je 2, zu den beiden verschiedenen Polarisationsfällen gehörende, nahe beieinander, außerdem noch ein Ausbreitungspunkt des Vakuums. Außer dem zum Mittelpunkt der betreffenden Laue- und Lorentzkugel führenden Binnenstrahl haben alle Binnenstrahlen große Anregungsfehler, sind daher bedeutend schwächer als dieser. Da aber der Randstrahl zu demselben Gitterpunkt — welcher (annähernd) die gleiche Amplitude besitzt, wie dieser eine Binnenstrahl (μ_h^e i. allg. $= \eta_h^e$) — wegen der Randbedingungen verschwinden muß, so kann auch der Binnenstrahl und damit der ganze Ausbreitungspunkt bzw. die zu diesem gehörige Dipolschwingung nur äußerst schwach sein, darf also weggelassen werden.

Was geschieht nun, wenn wir die weiteren Gitterpunkte berücksichtigen? Wir greifen einen heraus und beschreiben um ihn die Lauekugel sowie die 2 Lorentzkugeln¹⁾. Die Schnitte mit der Anpassungsgeraden finden in 2 Gruppen von je 2 Ausbreitungspunkten des Mediums und einem des Vakuums statt, von welchen jedoch nach Voraussetzung keiner in der Nachbarschaft des Anregungspunktes liegen kann. Also kann obige Beweisführung wieder angewandt werden und wir sprechen allgemein aus:

Satz 1. Auf die Lösung der Randprobleme sind alle Anregungspunkte mit großem Betrag der Anpassung ohne Einfluß. Der Satz gilt auch für komplexe Anpassungen; wir werden ihn für diese weiter unten beweisen.

¹⁾ Wir zählen die Lorentzkugel um einen Gitterpunkt doppelt, weil sie in der Nähe ihrer Schnitte mit den Lorentzkugeln um andere Gitterpunkte in 2 Schalen aufspaltet; da die Lauekugeln des Vakuums nicht aufspalten, ist die Doppelung bei ihnen unnötig.

Nach der Ausscheidung dieser schwach angeregten mögen noch $2n$ Ausbreitungspunkte des Mediums und dementsprechend n des Vakuums übrig bleiben. Treten alle zu diesen n Ausbreitungspunkten des Vakuums gehörigen Interferenzstrahlen auf der Unterseite der Platte aus (reiner Lauefall), so haben wir $2n$ skalare Randbedingungen an der oberen Begrenzungsebene, welche gerade hinreichen, die Amplitudenfaktoren der $2n$ Ausbreitungspunkte zu bestimmen; das gesamte Problem ist also durch den oberen Rand bestimmt.

Anders, wenn σ Interferenzstrahlen nach unten und τ nach oben gehen ($\sigma + \tau = n$). Dann liefert der obere Rand nur 2σ Bedingungengleichungen. Um die Lösung des Fresnelschen Problems (vgl. (I)) zu finden, müssen wir eine bestimmte Auswahl unter den $2n$ Ausbreitungspunkten treffen. Dazu lösen wir zuerst das Problem der planparallelen Platte, und zwar für einen schwach absorbierenden Kristall und gehen dann zu unendlich großer Plattendicke über.

Dann läßt sich beweisen, daß unter den $2n$ Ausbreitungspunkten diejenigen 2σ auszusuchen sind, deren Anpassungen den kleinsten (d. h. negativsten) Imaginärteil, entsprechend stärkster Dämpfung der Felder nach dem Kristallinneren hin, aufweisen. Wir nennen diese Aussage Satz 2.

Zum Beweis beschränken wir uns auf ein einfaches Translationsgitter; damit gehen die Strukturamplituden $\mathfrak{S}_h^s, \mathfrak{S}_{h\nu}^s, \mathfrak{S}_{h\nu'}^s$ in die vektorielle Dipolamplitude p^s über, welche wir durch den Einheitsvektor \times dem Betrag α^s (Skalaramplitude) ersetzen. Die Randbedingungen (18) enthalten nur die Komponenten der Amplituden senkrecht zum Vektor \mathfrak{f}_h (bzw. $\mathfrak{f}_{h'}$); um skalare Randbedingungen zu erhalten, müssen wir die vektoriellen nach 2 zum betreffenden Randstrahl senkrechten Komponenten aufspalten. (Die Randbedingung für den Randstrahl, welcher den einfallenden Strahl aufhebt, spalten wir nach dem el. Vektor dieses Strahles und senkrecht hierzu auf.) In den skalaren Randbedingungen wird daher entsprechend der doppelten Komponentenbildung $1/\mu_h^s$ mit 2 Kosinusfaktoren multipliziert auftreten. Das Produkt dieser Faktoren mit $1/\mu_h^s$ wollen wir durch m_h^s ersetzen. Zu diesem Faktor kommt bei den Bedingungen für den unteren Rand noch der Faktor $e^{-2\pi i k_s d^s D}$. Ordnen wir nun die Ausbreitungspunkte nach der Größe des Imaginärteils ihrer Anpassungen so an, daß d^1 den kleinsten besitzt, so wird der Faktor $e^{-2\pi i k_s d^s D}$ mit s anwachsen; es ist nämlich, wenn $d^s = d^{s'} + i d^{s''}$

$$\lambda_g = \frac{e^{-2\pi i k_s d^g D}}{e^{-2\pi i k_s d^{g-1} D}} = e^{2\pi i k_s (d^{g''} - d^{(g-1)'}) D} \cdot e^{-2\pi i k_s (d^{g'} - d^{(g-1)'}) D}$$

und $\lim_{D \rightarrow \infty} \lambda_g = \infty.$

Wellen mit den am stärksten negativen Imaginärteilen werden bevorzugt, da sie nur dann die weniger gedämpften Wellen am unteren Rand auslöschen können, wenn sie mit wesentlich größerer Amplitude als diese von der oberen Grenzebene ausgehen. Beim Grenzübergang zu unendlicher Dicke müssen daher nur diese Wellen für den Einfall Bedeutung haben.

Sind die Binnenstrahlen komplanar, so läßt sich das Problem in zwei Teilprobleme für die beiden Polarisationsfälle \mathcal{E}_\perp und \mathcal{E}_\parallel zur Strahlenebene aufspalten¹⁾. Für jedes Teilproblem kann man dann ein Gleichungssystem mit halb soviel Gleichungen anschreiben; die Ergebnisse sind sinngemäß zu übertragen.

Den Grenzübergang zu unendlicher Dicke bei Absorption können wir auch unter Berücksichtigung sämtlicher Gitterpunkte vornehmen, so daß auch dort nur noch die Randbedingungen ohne die Exponentialfaktoren $e^{-2\pi i k_0 d \sigma D}$ übrig bleiben. An Stelle aller übrigen wollen wir zu den 2σ Gleichungen ein Paar weitere und die zugehörigen Ausbreitungspunkte hinzugefügt denken; zwei, weil dann beide Polarisationsrichtungen hinzukommen. Da diese beiden Ausbreitungspunkte in größerer Entfernung vom Anregungspunkt liegen müssen, sind sämtliche Amplitudenkoeffizienten μ groß, die m also klein, bis auf die Koeffizienten m_i^i wo i und $j = \begin{smallmatrix} 2k-1 \\ 2k \end{smallmatrix}$. Dies deuten wir dadurch an, daß wir den kleinen Koeffizienten m einen Faktor $\gamma \ll 1$ geben, der so klein sein soll, daß die m von gleicher Größenordnung werden; also lauten die Randbedingungen:

$$\begin{aligned} m_1^1 \alpha^1 + \dots + m_1^{2\sigma} \alpha^{2\sigma} + \gamma m_1^{2k-1} \alpha^{2k-1} + \gamma m_1^{2k} \alpha^{2k} &= \frac{v}{2\pi} E_0 \\ m_{2\sigma}^1 \alpha^1 + \dots + m_{2\sigma}^{2\sigma} \alpha^{2\sigma} + \gamma m_{2\sigma}^{2k-1} \alpha^{2k-1} + \gamma m_{2\sigma}^{2k} \alpha^{2k} &= 0 \\ \gamma m_{2k-1}^1 \alpha^1 + \dots + \gamma m_{2k-1}^{2\sigma} \alpha^{2\sigma} + m_{2k-1}^{2k-1} \alpha^{2k-1} + m_{2k-1}^{2k} \alpha^{2k} &= 0 \\ \gamma m_{2k}^1 \alpha^1 + \dots + \gamma m_{2k}^{2\sigma} \alpha^{2\sigma} + m_{2k}^{2k-1} \alpha^{2k-1} + m_{2k}^{2k} \alpha^{2k} &= 0. \end{aligned} \quad (32)$$

Die komplexen Koeffizienten m denken wir in Betrag und Amplitude gespalten. — Wir lösen wieder nach der Cramerschen Determinantenformel:

$$\begin{aligned} \text{Det} &= \begin{vmatrix} m_1^1 & \dots & m_1^{2\sigma} \\ \vdots & & \vdots \\ m_{2\sigma}^1 & \dots & m_{2\sigma}^{2\sigma} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} m_{2k-1}^{2k-1} & \dots & m_{2k-1}^{2k} \\ \vdots & & \vdots \\ m_{2k}^{2k-1} & \dots & m_{2k}^{2k} \end{vmatrix} + \gamma^2 \dots = D_1 D_2 + \gamma^2 \dots \\ \alpha^i &= \begin{cases} \frac{v}{2\pi} E_0 (D_1' D_2 + \gamma^2 \dots) & \text{für } i = 1 \dots 2\sigma \\ \frac{v}{2\pi} E_0 (D_1 \gamma D_2' + \gamma^3 \dots) & \text{für } i = 2k-1, 2k, \end{cases} \end{aligned}$$

1) Ewald, P. P., Ann. Physik 54 (1918) 519.

wo D'_1, D'_2 eine um 1 Grad erniedrigte Unterdeterminante darstellt. Der Fehler, den wir begehen, indem wir die Ausbreitungspunkte A^{2k} und A^{2k-1} vernachlässigen, ist von der Größenordnung γ , also von der des reziproken Betrags eines Amplitudenkoeffizienten μ des vernachlässigten Strahls zu dem eines der berücksichtigten Strahlen. Für die letzten können wir aber als Durchschnittswert $\mu = \Delta$ annehmen. Die Forderung lautet dann nach (29):

$$\gamma = \frac{|\Delta|}{|\mu_1^{2k}|} = \frac{|\Delta|}{|\bar{d}^{2k}| \cdot |1 - i\pi k_0 / |\bar{b}_3| \cdot \bar{d}^{2k} \dots| \cdot \sin \vartheta_1} \ll 1.$$

Der Faktor $|1 - i\pi k_0 \bar{d}^{2k} / |\bar{b}_3| \dots|$ wird im allgemeinen keine sehr großen Werte annehmen und braucht nur bei Angabe der Grenze der mitzuführenden Ausbreitungspunkte für sehr kleine Glanzwinkel berücksichtigt zu werden; wir können daher Satz 1 folgendermaßen aussprechen:

Satz 1. Es dürfen solche Ausbreitungspunkte vernachlässigt werden, deren Absolutbetrag der Anpassung (in k_0 als Einheit gemessen) groß ist gegenüber der Größe $|\Delta| / \sin \vartheta_1$, wo ϑ_1 der Glanzwinkel des einfallenden Strahls ist.

Bisher nahmen wir an, daß alle Anpassungen komplex seien, d. h. daß das Medium absorbiert. Sonst kann der Fall eintreten, daß aus mehreren nach Satz 1 zu berücksichtigenden Ausbreitungspunkten eine Auswahl zu treffen ist, für welche Satz 2 versagt, da die betreffenden Koeffizienten λ_g den Betrag 1 haben. Wir haben also nur dann eine eindeutige Bestimmung der Fresnelschen Lösung des Problems, wenn unter den wesentlichen Anpassungen höchstens eine reelle ist, allgemeiner, wenn nie 2 solcher Anpassungen denselben Imaginärteil besitzen. Dies ist glücklicherweise im Beispiel der optischen Reflexion bei gleichzeitiger Braggreflexion im optischen »Total«reflexionsgebiet der Fall, da hier zwei von den drei Anpassungen (konjugiert) komplex sind. Der konsequente Weg zur richtigen Auswahl unter mehreren reellen Anpassungen würde in der Einführung eines Dämpfungsgliedes in die Schwingungsgleichung der Dipole bestehen, welches man gegen 0 gehen läßt und dabei nachsieht, welche der Anpassungen den kleinsten — am meisten negativen — Imaginärteil besitzt. Doch ist diese Methode insbesondere in der für streifenden Einfall erweiterten Anpassungsgleichung nicht in allgemeiner Weise durchführbar. Wenn man die Absorption nicht einführen will, bleibt bei mehreren reellen Anpassungen noch der Weg der Mittelung über die Plattendicke übrig. Dieser Weg ist jedoch eigentlich weniger zu empfehlen, da die Meßergebnisse bei symmetrischer Braggreflexion mehr für die Richtigkeit der Absorptionmethode sprechen.

In manchen Fällen, so auch im allgemeinen bei streifendem Einfall, läßt sich ohne weiteres angeben, daß ein oder mehr Ausbreitungspunkte A^s für das Fresnelsche Problem nicht in Frage kommen, nämlich solche, deren Binnenstrahl \mathfrak{R}_1^s zum Ursprung des reziproken Gitters aus dem Kristall herausgerichtet ist; doch wird dadurch in den meisten Fällen das Fresnelsche Problem noch nicht bestimmt sein.

Haben wir nach der Vorschrift des Satzes 2 aus den $2n$ Ausbreitungspunkten, welche nach Anwendung des 1. Satzes übrig bleiben, 2σ ausgewählt, so müssen deren Elementarfelder mit solchen Amplituden angesetzt werden, daß die 2σ Randbedingungen des oberen Randes (18a) erfüllt sind; um die Bedingungen am unteren Rand brauchen wir uns nicht zu kümmern. Gl. (19a) liefert dann — mit $\bar{p}_h^s = 1$ — die Amplituden der »reflektierten« Interferenzstrahlen.

§ 5. Die optische Reflexion der Röntgenstrahlen; Gültigkeit der Fresnelschen Formeln der Lichtoptik.

Da es zu jedem Randstrahl einen in bezug auf die Begrenzungsebene symmetrischen gibt, so ist streng genommen auch zu jedem auf die Grenzfläche einfallenden Strahl ein reflektierter vorhanden; nur wird dieser im allgemeinen wegen zu kleiner Amplitude vernachlässigt werden. Es wurde ja in § 4 gezeigt, daß alle Ausbreitungspunkte zu vernachlässigen sind, sofern sie nicht in die Nachbarschaft von P_1 fallen (oder der periodischen Wiederholung dieses Punktes) d. h. immer, wenn nicht gerade

$$P_1 P_h \approx q |b_3| \quad \text{und} \quad P_1 \bar{P}_h \approx r |b_3| \quad \text{wo } q, r = 0, 1, 2, \dots$$

Für einen beliebigen Index h wird diese Bedingung sehr selten erfüllt sein; leichter ist sie für $h = 1$ zu erfüllen, d. h. für den Primärstrahl und den durch optische Reflexion an der Grenzfläche aus ihm entstehenden Strahl:

$$P_1 \bar{P}_1 = 2k_0 \sin \vartheta \approx q |b_3| \quad \text{oder} \quad q\lambda \approx 2d_3 \sin \vartheta, \quad \text{wo } d_3 \text{ der Netzebenenabstand } // b_3$$

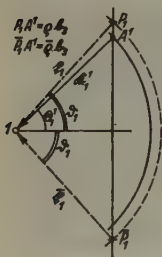
also bei annähernder Erfüllung der Braggschen Beziehung.

Für $q = 0$ liegt optische Reflexion vor, für $q = 1, 2, \dots$ der symmetrische Braggfall 1., 2., ... Ordnung. Die optische Reflexion kann daher als symmetrischer Braggfall nullter Ordnung aufgefaßt werden.

Infolgedessen können die Fresnelschen Formeln der Lichtoptik in der Röntgenoptik nur asymptotische Gültigkeit für den Fall kleiner

Glanzwinkel beanspruchen und dies nur dann, wenn kein weiterer Interferenzstrahl auftritt. Man erhält sie (analog zu denen der Lichtoptik unter alleiniger Berücksichtigung des Ausbreitungspunktes, der oberhalb der durch den Gitterpunkt 1 gelegten Grenzfläche liegt), solange die Entwicklungen (23) nach dem 1. Glied abgebrochen werden dürfen. Bei größeren Glanzwinkeln ist diese Näherung nicht mehr erlaubt, sondern man muß auf die ursprüngliche Formel (9) zurückgreifen: der optische Strahl erleidet eine Phasenverschiebung und nimmt in der Amplitude bis zu einem Minimum ab und dann wieder zu, um im symmetrischen Braggfall wieder zur Totalreflexion zu gelangen. Der glatte Intensitätsverlauf erleidet aber wesentliche Unterbrechungen bei den Glanzwinkeln, bei welchen ein bemerkbarer Interferenzstrahl auftritt, wegen der damit verbundenen Wechselwirkung der Lorentzkugeln.

Formelmäßig läßt sich außerhalb der Aufspaltungsstellen der Dispersionsfläche die reflektierte Amplitude folgendermaßen darstellen (vgl. Bild 4):



$$\frac{E_{\text{opt}}}{E_0} = \frac{|\mathcal{C}_{\nu 1}^1|}{|\mathcal{C}_{\nu 1}^1|} \cdot \frac{\mu}{\mu} = \frac{|\mathcal{C}_{\nu 1}^1|}{|\mathcal{C}_{\nu 1}^1|} \cdot e^{-i\pi(\varrho + \bar{\varrho})} \cdot \frac{\sin \pi \varrho}{\sin \pi \bar{\varrho}}.$$

Dies Verhältnis geht für ein einfaches Translationsgitter im Polarisationsfall $\mathcal{E} \perp$ zur Einfallsebene über in

$$\frac{E_{\text{opt}}}{E_0} = \frac{\mu}{\mu} = -e^{-2\pi i \frac{k_0}{|b_3|} (1-1) \sin \theta} \cdot \frac{\sin \left\{ \pi \frac{k_0}{|b_3|} \cdot \frac{\sin(\vartheta - \theta)}{\cos \theta} \right\}}{\sin \left\{ \pi \frac{k_0}{|b_3|} \cdot \frac{\sin(\vartheta + \theta)}{\cos \theta} \right\}};$$

Bild 4. Optische Reflexion.

bei sehr kleinem Verhältnis $k_0/|b_3|$ — z. B. in der Lichtoptik — wird die Formel identisch mit der entsprechenden Fresnelschen Formel für ein isotropes Medium¹⁾:

$$\frac{E_{\text{opt}}}{E_0} = -\frac{\sin(\vartheta - \theta)}{\sin(\vartheta + \theta)}.$$

Dies ist auch dann der Fall, wenn die zur Oberfläche parallelen Netzebenen einen sehr geringen Abstand besitzen, wenn also b_3 groß ist. Grundsätzlich wird aber dadurch nichts verändert.

Anders bei amorphen Körpern. Bei diesen kann nur optische Reflexion nullter Ordnung auftreten; daher gelten für diese die Fresnelschen Formeln streng in ihrer lichtoptischen Gestalt.

1) Die Anisotropie des Körpers würde sich erst bei einer schärferen Berechnung des erregenden Feldes bemerkbar machen.

§ 6. Optische Reflexion mit Interferenzreflexion.

1. Die Verhältnisse bei gleichzeitigem Auftreten von optischer und Interferenzreflexion sind in Bild 5 perspektivisch dargestellt, und zwar — abgesehen von den kleinen Winkeln, welche übertrieben gezeichnet wurden — so, wie sie bei dem im nächsten Paragraphen durchgerechneten Beispiel der Reflexion an einer Spaltfläche von Calcit bei Interferenzreflexion an einer zweiten Spaltfläche auftreten.

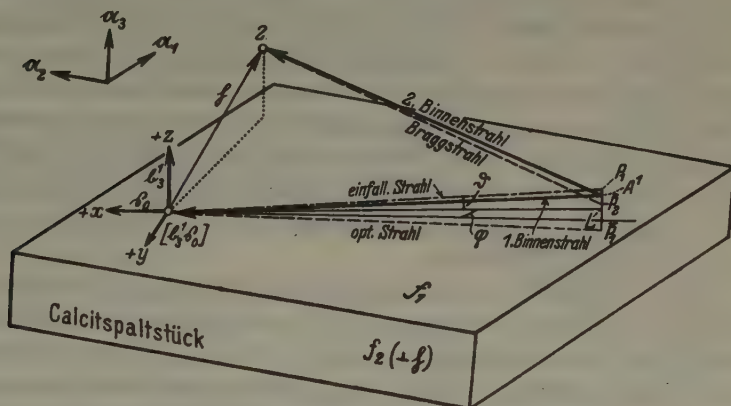


Bild 5. Optische Reflexion mit Interferenzreflexion.

In der Figur findet die optische Reflexion an f_1 , die Interferenzreflexion an f_2 statt. Die Achsen a_1, a_2, a_3 sind die Kanten des Spaltungsrhomboeders von Calcit. (a_3 geht schräg nach vorne oben.) Der in der Grenzfläche liegende Lauepunkt L ist durch die Angabe der zugehörigen Einfallrichtung s_0 bestimmt, für welche man nach der elementaren Interferenztheorie folgende Winkel erhält:

$$\angle(s_0 a_1) = 117^\circ 10', \quad \angle(s_0 a_2) = 15^\circ 15', \quad \angle(s_0 s) = 2\chi_0^\circ = 29^\circ 26'.$$

Als x -Achse wurde die Verbindungslinie des Lauepunkts L für genau tangentiellen Einfall mit dem Ursprung 1 des reziproken Gitters gewählt. Den Lauepunkt erhält man als gemeinsamen Schnitt der Grenzfläche und der Lauekugeln um die Gitterpunkte 1 und 2 mit Radius k_0 . Der Einheitsvektor in Richtung der x -Achse werde s_0 genannt; die z -Richtung legen wir in die äußere Oberflächennormale mit dem Einheitsvektor s_1 ; dann ist die y -Richtung durch die Forderung eines Rechtssystems festgelegt (Einheitsvektor $[b_3^1 s_0]$). Eingezeichnet ist ferner der zweite Gitterpunkt mit dem Fahrstrahl \vec{h} , der Anregungspunkt P_1 mit Glanzwinkel θ und Azimut φ , ein Ausbreitungspunkt A^1 , die beiden zu diesem gehörigen Binnenstrahlen sowie die Randstrahlen: einfallender Strahl $P_1 1 = \vec{r}_1$, optischer Strahl $P_1 1 = \vec{r}_1$ und Interferenzstrahl $P_2 2 = \vec{r}_2$. Diese Randstrahlen liegen im allgemeinen nicht in der Ebene der Binnenstrahlen. — Unter dem Azimut des einfallenden Strahls wollen wir den Winkel zwischen der x -Achse und der senkrechten Projektion des Strahls auf die xy -Ebene verstehen, vom Kristallläßern gesehen gegen den Uhrzeigersinn positiv gerechnet.

2. Diskussion der Dispersionsfläche. Die möglichen Formen der Dispersionsfläche sind bereits in (I) besprochen worden; wir wollen hier deshalb an Hand von Bild 6 a—d insbesondere die Abhängigkeit der Lage der Ausbreitungspunkte vom Azimut des einfallenden Strahls besprechen. Auch wollen wir uns sofort auf die Lösung des Fresnelschen Problems festlegen. Da das Problem nach den 2 Polarisationsfällen \mathcal{E}_\perp und \mathcal{E}_\parallel zur Ebene der Binnenstrahlen zerfällt und da nur ein hindurchgehender und zwei zurückgeworfene Randstrahlen vorhanden sind ($\sigma = 1$, $\tau = 2$), so genügt bei komplexen Anpassungen — oder bei nur einer reellen — der eine Ausbreitungspunkt, dessen Anpassung den kleinsten Imaginärteil besitzt; während beim nicht absorbierenden Kristall im Falle dreier reeller Ausbreitungspunkte die Auswahl nicht eindeutig getroffen werden kann. Das Verhältnis der Amplituden des optischen und des Interferenzstrahls zu der des einfallenden Strahls ist dann wesentlich durch das Verhältnis der Abstände $\bar{P}_1 A^1 : P_1 A^1 = \bar{\varrho}_1^1 / \varrho_1^1$ bzw. $\bar{P}_2 A^1 : P_1 A^1 = \bar{\varrho}_2^1 / \varrho_1^1$ bestimmt.

Wir erinnern uns an die asymptotische Darstellung der Dispersionsfläche durch die Lorentzkugeln. Durch den Ursprung 1 des reziproken Gitters legen wir senkrecht zur Grenzfläche Ebenen stetig zunehmenden Azimuts und schneiden diese mit den Lorentzkugeln um die Gitterpunkte. Der Schnitt mit der 1. Kugel ist ein Großkreis, der mit der 2. Kugel ein Kleinkreis, dessen Radius bei wachsendem Azimut immer größer wird. Dementsprechend wird auch der Schnitt der Ebenen mit der Dispersionsfläche stetig wechselnde Gestalt annehmen.

Bild 6 a—d zeigt 4 solche Schnitte. In Fig. 6a findet noch keine Wechselwirkung zwischen den Lorentzkugeln statt; Bild 6b läßt eine Einteilung in 4 Gebiete (entsprechend (I), Bild 9) zu mit den Gebieten

I der vorwiegenden optischen Reflexion; die maßgebende Anpassung ist komplex. Der Ausbreitungspunkt liegt nicht wie bei ungestörter optischer Reflexion in der Grenzfläche, sondern oberhalb; der inhomogene Binnenstrahl \mathcal{R}_1^1 ist also nach dem Kristallinnern gerichtet und der optische Strahl erhält — da der Abstand $\bar{P}_1 A^1 > P_1 A^1$, also $\bar{\varrho}_1^1 > \varrho_1^1$ — eine kleinere Amplitude als der einfallende Strahl, d. h. er ist aufgehellt. Der Differenzbetrag der Energie kommt dem Interferenzstrahl zugute. Dieses Gebiet endet schon vor Erreichung des ungestörten Grenzwinkels der Totalreflexion.

II Das Zwischengebiet mit reellen Anpassungen; in diesem findet keine Totalreflexion statt; es geht in das Gebiet

III eines komplexen Ausbreitungspunktes über; hier liegt der (kompl.) Ausbreitungspunkt viel weiter von der Oberfläche entfernt als im Gebiet I: das Verhältnis $\bar{\varrho}_1^1 / \varrho_1^1$ wird bedeutend größer als 1, der optische Strahl ist nicht mehr so stark im Vergleich mit dem Interferenzstrahl wie früher; wir sind in einem Gebiet vorwiegender Interferenzreflexion, welches seinerseits bei größeren Glanzwinkeln in ein Gebiet

IV mit reellen Ausbreitungspunkten Platz macht; bis auf denjenigen Ausbreitungspunkt, der auf der Lorentzkugel um den Gitterpunkt 1 liegt, haben sie große Anpassungen, welche bei wachsendem Glanzwinkel des einfallenden Strahls weiter zunehmen, so daß sie bald nach Satz 1 vernachlässigt werden dürfen und nur der Primärstrahl mit dem normalen Brechungsindex übrig bleibt.

Bei weiterer Abänderung des Azimuts, wie dies in Bild 6c geschehen ist, fällt das Zwischengebiet II fort: der Interferenzstrahl wird allmählich auf Kosten des optischen Strahles stärker. Bei noch größerem Azimut rückt das Gebiet der Interferenzreflexion immer näher an das der optischen heran, um sich in Bild 6d nur noch durch eine kleine Verbreiterung des Gebiets mit komplexer Anpassung bemerkbar zu machen und schließlich ganz zu verschwinden.

3. Anregungsfehler ζ (vgl. Bild 5). Ehe wir zur Berechnung der Anpassungen übergehen, wollen wir das Azimut durch den Anregungsfehler des 2. Gitterpunktes ersetzen, den wir in der dynamischen Theorie benötigen. — Der Abstand des Anregungspunktes P_1 vom Gitterpunkt 2 ist $= k_0(1 - \zeta)$. — Anregungspunkt P_1 ($x_0 y_0 z_0$) und Anregungsfehler sind durch Glanzwinkel ϑ und Azimut φ des einfallenden Strahls bestimmt. Führt man die Koordinaten des Anregungspunktes P_1 und des Gitterpunktes 2 ein, so errechnet sich mit Vernachlässigungen 2. Ordnung in ϑ und φ der Anregungsfehler zu

$$k_0 \zeta = (\tilde{h} \tilde{b}_3^1) \vartheta - (\tilde{z}_0 [\tilde{h} \tilde{b}_3^1]) \varphi.$$

4. Dispersionsfläche.

Vorbemerkung: Bei der jetzt folgenden Aufstellung der Anpassungsgleichung wird der Index s des Ausbreitungspunktes immer weggelassen; ein oberer Index bedeute jetzt Potenserhebung.

Mit Waller¹⁾ setzen wir die Schwingungsgleichung für die k -te Dipolsorte an zu

$$H_k \psi_{ik} = \mathfrak{E}_B, \quad (33)$$

1) Waller, I., l. c.

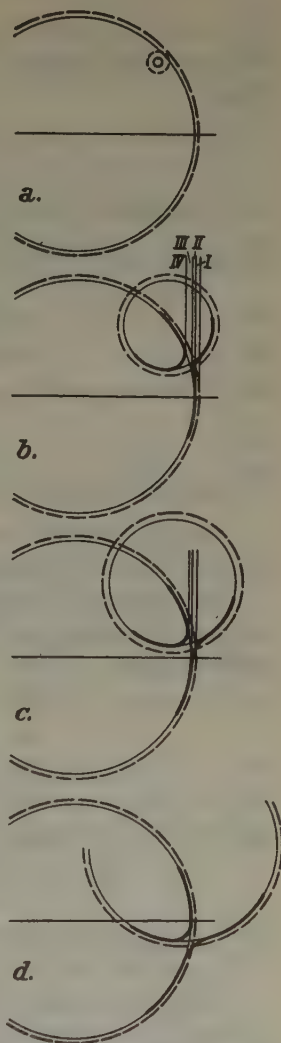


Bild 6a—d. Dispersionsfläche. Schnitte unter wachsendem Azimut.

wobei H_k frequenzabhängig ist. Bis auf Glieder von der Größenordnung des Quadrats des durch Gl. (24) definierten Resonanzfehlers η_h des Strahls \mathfrak{R}_h ist:

$$\mathfrak{E}_B = -\frac{2\pi}{v} \sum_h \mathfrak{E}_{h \perp \mathfrak{R}_h} \frac{e^{2\pi i \mathfrak{R}_h \tau}}{\eta_h}. \quad (34)$$

Durch Einsetzen von p_{ik} aus Gl. (1) und Einführung von $\Delta_k = -\frac{2\pi}{v} \frac{1}{H_k}$ erhält man für das Moment der k -ten Dipolsorte

$$p_k = \Delta_k \sum_h \frac{\mathfrak{E}_{h \perp \mathfrak{R}_h}}{\eta_h}. \quad (35)$$

Diese Gleichung stellt zusammen mit der Gleichung

$$\mathfrak{E}_h = \sum_k p_k e^{-2\pi i \mathfrak{R}_h \tau_k} \quad (11)$$

die Dispersionsgleichung, d. i. eine Gleichung zwischen den Größen η_h dar.

Ist nach Satz 1 nur ein Gitterpunkt zu berücksichtigen, so geht diese Bedingung in die Gleichung der Lorentzkugel über: $\eta = \Sigma \Delta_k = \Delta$.

Sind die zwei Gitterpunkte 1 und 2 mit den Fahrstrahlen 0 und \mathfrak{h} ausgezeichnet, so spaltet die Dispersionsbeziehung für die beiden Polarisationsfälle auf:

$$\frac{S_1}{\eta_1} : \frac{S_2}{\eta_2} = \frac{\tau \bar{\Delta}_2}{\eta_1 - \Delta} = \frac{\eta_2 - \Delta}{\tau \Delta_2} \quad (36)$$

oder

$$(\eta_1 - \Delta)(\eta_2 - \Delta) = \tau^2 \Delta_2 \bar{\Delta}_2, \quad (37)$$

wobei S_1, S_2 der Betrag der Vektoren $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2$,

$$\Delta_2 = \sum_k \Delta_k e^{-2\pi i \mathfrak{h} \tau_k}; \quad \bar{\Delta}_2 = \sum_k \Delta_k e^{2\pi i \mathfrak{h} \tau_k} {}^1)$$

und $\tau = \left\{ \frac{1}{\cos 2\chi_0} \text{ wenn } \mathfrak{E}_{\parallel}^1 \right\}$ zur Ebene der beiden Binnenstrahlen.

$2\chi_0$ ist der Winkel, den die beiden Binnenstrahlen einschließen.

Für große η_1 oder η_2 nimmt η_2 bzw. η_1 in beiden Polarisationsfällen den Wert Δ an: Die Dispersionsfläche nähert sich asymptotisch der Lorentzschen Dispersionskugel.

5. Anpassungen. Durch den Ausbreitungsvektor \mathfrak{k}_1 des mit dem Glanzwinkel ϑ einfallenden Strahls ist der Anregungspunkt $P_1(x_0 y_0 z_0)$ und damit auch der Anregungsfehler ζ des 2. Gitterpunkts bestimmt. Unter Benützung des im 1. Abschnitt dieses Paragraphen eingeführten Koordinatensystems kann man daher folgende Gleichungen anschreiben:

1) Zwischen Δ_2 und $\bar{\Delta}_2$ wird die Gefahr einer Verwechslung nicht bestehen, da für den Index k nie ein spezieller Wert angeschrieben werden wird.

$$z_0 = k_0 \sin \vartheta \quad (38)$$

$$\overline{P_1 1} = k_0 \quad x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 = k_0^2 \quad (39)$$

$$\overline{P_1 2} = k_0(1 - \zeta) \quad (x_0 - x_2)^2 + (y_0 - y_2)^2 + (z_0 - z_2)^2 = k_0^2(1 - \zeta)^2. \quad (40)$$

In bezug auf den Ausbreitungspunkt A mit der Anpassung $k_0 d$ (positiv in $-\mathfrak{b}_3$ -Richtung), also den Koordinaten $(x_0, y_0, z_0 - k_0 d)$ sollen die beiden Gitterpunkte die Resonanzfehler η_1 und η_2 aufweisen, also ist:

$$\overline{A 1} = k_0(1 - \eta_1) \quad x_0^2 + y_0^2 + (z_0 - k_0 d)^2 = k_0^2(1 - \eta_1)^2 \quad (41)$$

$$\overline{A 2} = k_0(1 - \eta_2) \quad (x_0 - x_2)^2 + (y_0 - y_2)^2 + (z_0 - z_2 - k_0 d)^2 = k_0^2(1 - \eta_2)^2. \quad (42)$$

Setzt man noch
$$z_2 = q k_0, \quad (43)$$

so erhält man aus (38)–(43)

$$(\eta_1 - 1)^2 - (d - \sin \vartheta)^2 = \cos^2 \vartheta \quad (44)$$

$$(\eta_2 - 1)^2 - (d + q - \sin \vartheta)^2 = (1 - \zeta)^2 - (q - \sin \vartheta)^2 \quad (45)$$

oder

$$\eta_1 = 1 - \sqrt{1 - 2d \sin \vartheta + d^2} \quad (44')$$

$$\eta_2 = 1 - \sqrt{(1 - \zeta)^2 + 2d(q - \sin \vartheta) + d^2}. \quad (45')$$

In den Formeln (44') und (45') wurde als Vorzeichen der Wurzeln nur das negative zugelassen, da das positive Zeichen für den Vektor $|\mathfrak{R}| = 1 - \eta = 1 - (1 + \sqrt{\quad}) = -\sqrt{\quad}$ denselben Betrag ergibt wie das negative.

Durch Einsetzen der Gl. (44') und (45') in die Dispersionsgleichung (37) erhalten wir eine Gleichung 8. Grades in d für jeden Polarisationsfall. Wir bekommen eine gute Übersicht über die Wurzeln dieser Gleichung, wenn wir die Ausgangsgleichungen (44), (45) und (37) als Flächen in einem Cartesischen Koordinatensystem mit den Achsen d , η_1 und η_2 darstellen. Diese Darstellung bringt gegenüber der im 2. Abschnitt dieses Paragraphen angewandten den Vorteil, daß wir an den Schnittpunkten dieser Flächen direkt Anpassung und Brechungsdefekte der Binnenstrahlen ablesen können; sie gestattet außerdem diese Größen maßstabsgerecht darzustellen. Zunächst sei dies in Bild 7 am Beispiel eines beliebig herausgegriffenen Lauefalls (Glanzwinkel des einfallenden Strahls $= 60^\circ$, des Interferenzstrahls $= 45^\circ$), sowie des Braggfalls mit gleichem einfallenden, jedoch gegen den des Lauefalls symmetrisch zur Oberfläche austretenden Interferenzstrahl erläutert. Durch diese spezielle Annahme werden die drei hyperbolischen Zylinder, als welche sich unsere Gleichungen darstellen, für Laue- und Braggfall identisch bis auf die Lage der η_2 -Achse in der $(\eta_2 d)$ -Ebene. Hilfsebenen $d = \text{const.}$ führen zur Er-

mittlung der $(\eta_1\eta_2)$ -Projektion der Schnittkurven der beiden Zylinderpaare parallel zur η_1 - und zur η_2 -Achse. Diese Raumkurven schneiden den hyperbolischen »Dispersionszylinder« (37) in je 8 Schnittpunkten (Teilbild rechts oben); bei der Hälfte dieser Schnittpunkte ist ein Bre-

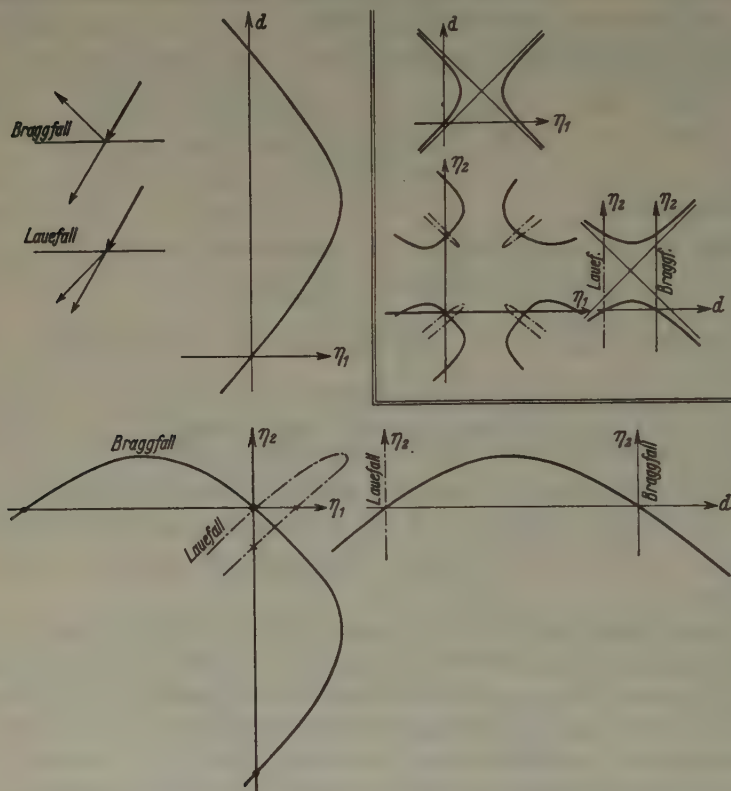


Bild 7. Anpassungen und Resonanzfehler bei 2 Binnenstrahlen.

In der $(\eta_1\eta_2)$ -Projektion gehört die stark ausgezogene Kurve zum Braggfall (s. Skizze links oben), die strich-punktierte Kurve zum Lauefall. Da die Strahlen in beiden Fällen dieselben Winkel mit der Oberfläche bilden, so unterscheiden sich die Konstruktionen nur durch eine Verschiebung der Kurve $\eta_2(d)$ längs der d -Achse (in der Figur ist statt dessen die Achse verschoben worden); daraus folgt die Verschiedenheit der »Anpassungskurven«.

chungsdefekt von der Größe $+2$; diese Werte gehören zu den positiven Vorzeichen vor den Wurzeln der Gl. (44') und (45'), welche wir weglassen. Die andern Schnittpunkte sind in Bild 7 links und unten nochmals in etwas größerem Maßstabe dargestellt (die Krümmung des Zylinders (37) der Erkennbarkeit halber übertrieben klein).

Wie hängt nun diese Darstellung mit derjenigen durch die Dispersionsfläche zusammen? Wir erkennen in den Ebenen $\eta_1 = 0$ und $\eta_2 = 0$ die Laue-, in $\eta_1 = \Delta$ und $\eta_2 = \Delta$ die Lorentzkugeln; die Schnittkurve der beiden Zylinder (44) und (45) entspricht der Anpassungsgeraden, und zwar ist die Anpassung von dem einen Schnittpunkt der Kurve mit der Ebene $\eta_1 = 0$ aus zu messen, wobei aber die Maßstabseinheit nicht konstant bleibt.

Nach dem Wegstreichen der Schnittpunkte mit einem großen Brechungsdefekt bleiben noch deren vier übrig, die beim Fehlen von Absorption (reelle Dispersionsfläche) im Lauefall alle reell sein müssen, während im Braggfall ein Paar konjugiert komplexer Ausbreitungspunkte auftreten kann: in diesem Fall geht die Schnittkurve der zwei ersten Zylinder zwischen den beiden Schalen des Dispersionszylinders (37) hindurch. — Sind die Glanzwinkel der Strahlen nicht zu klein, so liegen nur zwei der Schnittpunkte — »Ausbreitungspunkte« im übertragenden Sinn — in unmittelbarer Nähe des »Anregungspunktes«, die übrigen in größerer Entfernung davon; diese zwei Ausbreitungspunkte werden nach Satz 1 weggelassen.

Ist aber der Glanzwinkel eines der beiden Strahlen klein, wie im Falle der optischen Totalreflexion, so fällt ein weiterer Schnittpunkt in die Nachbarschaft des Ursprungs bzw. Anregungspunktes im $(\eta_1 \eta_2 d)$ -System. Bild 8 zeigt diesen Fall mit den Zahlenwerten des Calcitbeispiels (für den Polarisationsfall \mathcal{E}_\perp zur Ebene der Binnenstrahlen; für den anderen Polarisationsfall ist nur der Dispersionszylinder (37) abzuändern): rechts oben eine Übersichtsdarstellung, die erkennen läßt, wie drei der Schnittpunkte dicht bei 0 liegen, während ein vierter wesentlich größeren Abstand von den übrigen besitzt und nach Satz 1 wegfällt. Links und unten ist die Figur in größerem, nach den drei Koordinatenachsen verschieden gewähltem Maßstab wiederholt. Der in Betracht kommende Ausschnitt des Zylinders (45) ist praktisch für alle vier in der Abbildung angesetzten Anregungsfehler eben und parallel. Daher gehen die Schnittkurven der zwei ersten Zylinder (»Anpassungskurven«) bei festem Glanzwinkel ϑ für verschiedene Anregungsfehler durch Verschiebung parallel zur η_2 -Achse auseinander hervor.

Die gestrichelten »Anpassungskurven« beziehen sich auf den Glanzwinkel $\vartheta = 4 \cdot 10^{-3}$, welcher kleiner ist als der ungestörte Grenzwinkel der Totalreflexion ($\vartheta_g = 4,2 \cdot 10^{-3}$ für CuK_α -Strahlung; $\Delta = 8,8 \cdot 10^{-6}$), und zwar für die Anregungsfehler $\zeta = 0$ und $\zeta = 5 \cdot 10^{-4}$. Bei diesem Glanzwinkel tritt immer ein Paar konjugiert komplexer Schnittpunkte auf.

Die Mantellinie des Zylinders (44) mit dem kleinsten η_1 -Wert hat die Gleichung

$$\eta_1 = 2 \sin^2 \vartheta/2 \approx \vartheta^2/2;$$

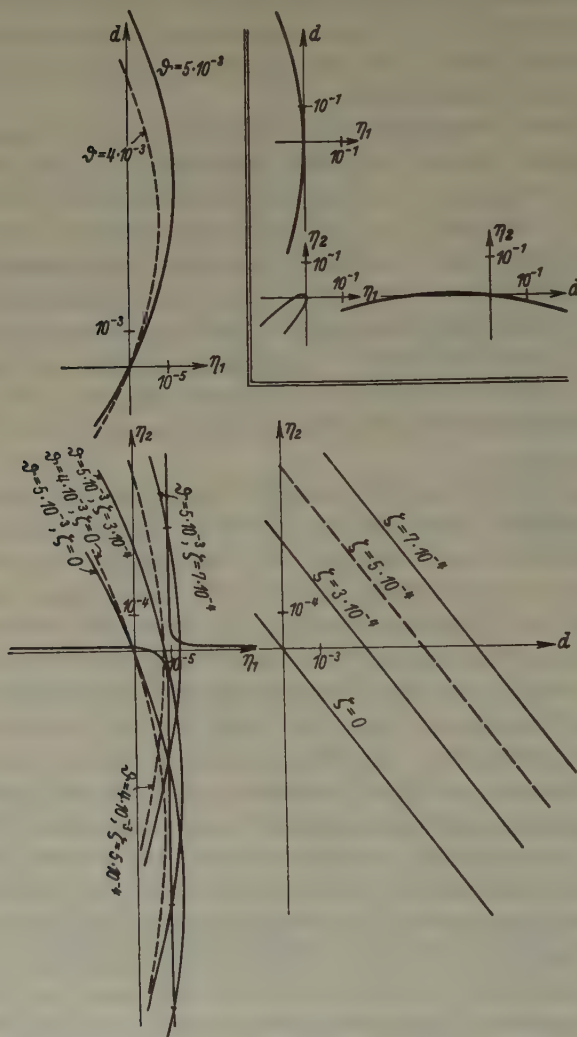


Bild 8. Anpassungen und Resonanzfehler bei optischer und Braggreflexion.

bei kleinen Glanzwinkeln ist $\vartheta^2/2$ der größte Wert, den η_1 annehmen kann. Dieser Zylinder und damit die »Anpassungskurve« berühren beim Grenzwinkel $\vartheta_g = \sqrt{2\Delta}$ der Totalreflexion gerade die Asymptotenebene des

Dispersionszylinders; deshalb können z. B. beim Anregungsfehler $\zeta = 0$, wo der Dispersionszylinder bei kleineren η_1 -Werten als Δ verläuft, schon für kleinere Winkel als ϑ_0 drei reelle Schnitte auftreten, d. h. das Gebiet der optischen Reflexion reicht nicht bis zum »Grenzwinkel« der Totalreflexion, es tritt Aufhellung ein. Besonders groß wird diese Abweichung vom Grenzwinkel, wenn die Berührung an der Stelle starker Krümmung des Dispersionszylinders erfolgt, also etwa in der Gegend der Anpassungskurve $\vartheta = 4 \cdot 10^{-3}$, $\zeta = 5 \cdot 10^{-4}$; und in der Tat zeigt die Rechnung, daß für jenen Glanzwinkel etwa bei diesem Anpassungswert die größte Aufhellung eintritt. Dagegen rückt die Grenze nach größeren Winkelwerten, wenn ζ einen noch größeren Wert annimmt; die Berührung erfolgt dann mit der andern Schale des Dispersionszylinders: hier ist das Gebiet der Interferenztotalreflexion mit eingeschlossen.

Überschreitet der Glanzwinkel des einfallenden Strahls merklich den Grenzwinkel der Totalreflexion, so liegen, wie die durch eine volle Linie dargestellten Kurven in Bild 8 zeigen, z. B. für den Glanzwinkel $\vartheta = 5 \cdot 10^{-3}$ bei kleinem Anregungsfehler drei reelle Schnittpunkte, also drei reelle Anpassungen vor, während die Kurve für den Anregungsfehler $3 \cdot 10^{-4}$ zwischen den beiden Schalen des Dispersionszylinders hindurchführt: hier liegt (aufgehellte) Totalreflexion des Braggfalls vor. Bei noch größerem Anregungsfehler treten dann wieder drei reelle Schnittpunkte auf, von welchen zwei sich auf der andern Schale der Dispersionsfläche befinden.

Es sei noch kurz erwähnt, wie die im 2. Abschnitt dieses Paragraphen aufgestellten 4 Gebiete an Bild 8 abgelesen werden können. Dort nahmen wir konstantes Azimut an; hier wollen wir der Einfachheit halber konstanten Anregungsfehler $\zeta = 0$ betrachten. Beim Glanzwinkel $\vartheta = 4 \cdot 10^{-3}$ sind wir im Gebiet I, bei $\vartheta = 5 \cdot 10^{-3}$ im Gebiet II der drei reellen Anpassungen; bei größerem Glanzwinkel wird die Kurve zwischen den Schalen des Dispersionszylinders hindurchgehen (Gebiet III: Bragg-totalreflexion) oder gar die andere Schale schneiden (Gebiet IV). Bei einem Anregungsfehler zwischen 3 und $5 \cdot 10^{-4}$ fällt das Zwischengebiet II weg: direkter Übergang von der optischen zur Braggreflexion; und bei sehr großem Anregungsfehler macht sich die Interferenzreflexion nur durch eine geringe Verbreiterung des Gebiets der komplexen Anpassungen bemerkbar. Wir können also mit Hilfe der Darstellung nach Bild 8 alle reellen Anpassungen und Brechungsdefekte der Binnenstrahlen bestimmen.

Wie wirkt sich nun die Wahl eines anderen Reflexes für die Neben-

reflexion in Bild 8 aus? Während Gl. (44) unverändert bleibt, erleiden sowohl Gl. (37) wie Gl. (45) Veränderungen: in Gl. (37) wird die rechte Seite $\Delta_2 \bar{\Delta}_2$, in Gl. (45) die Größe $q = z_2/k_0$ abgeändert. Wir wollen zunächst den Einfluß der Abänderung von $\Delta_2 \bar{\Delta}_2$ betrachten. Dieser Ausdruck ist dann groß, wenn die Netzebenen sich in ihrer Phasenzusammenwirkung verstärken, oder mit anderen Worten, wenn der Strukturfaktor für den Nebenreflex groß ist. Auf den Dispersionszylinder wirkt sich eine Verkleinerung des Strukturfaktors in einer Verengung des Abstandes zwischen den beiden Schalen aus. Dadurch wird, wie man dem Studium von Bild 8 entnehmen kann, 1. das Gebiet I der optischen Totalreflexion ein wenig breiter, d. h. das Aufhellungsgebiet näher an den Grenzwinkel der Totalreflexion hingedrängt; 2. das Gebiet III der Interferenzreflexion in bekannter Weise schmaler. — Größeres $q = z_2/k_0 = (\hbar b_3^1)/k_0$ bedeutet bei gleichem Betrag von \hbar steilere Lage der Ebene der Binnenstrahlen und bewirkt eine größere Steigung des Zylinders (45) in der Nähe der η_1 -Achse (da die Neigung im Schnitt mit der Ebene $\eta_2 = 0$ sich zu $-(q - \sin \vartheta)$ ergibt) und dadurch eine schwächere Krümmung der Projektion der Anpassungskurve auf die $(\eta_1 \eta_2)$ -Ebene. Dies hat eine Verbreiterung des Gebiets I und eine Verschmälerung des Gebiets III zur Folge. Auf die Länge des Aufhellungsgebiets ist diese Variation von geringem Einfluß, wenn in Einheiten des Anregungsfehlers gemessen wird.

Über die Größe der Anpassungen kann keine quantitative Aussage gemacht werden, da die in Betracht kommenden Schnitte komplex sind: doch können wir den Realteil der Anpassung aus dem Ort des kleinsten Abstands der Kurven, den Imaginärteil aus der Größe des Abstands abschätzen. Wir wollen sehr kleine Anregungsfehler voraussetzen. Zum Maximalwert $\vartheta^2/2$ von η_1 gehört der Anpassungswert $d = \vartheta$. Infolge der Krümmung des Dispersionszylinders ist der Realteil der Anpassung nach etwas kleineren Werten von d als ϑ verschoben: der komplexe Ausbreitungspunkt liegt oberhalb der Grenzebene, der inhomogene Binnenstrahl geht nach innen; infolge dieser Unsymmetrie wird der optische Strahl schwächer als der einfallende, d. h. es tritt Aufhellung der optischen Totalreflexion ein. Wird jetzt $\Delta_2 \bar{\Delta}_2$ kleiner gewählt, so wird bei konstant gehaltenem Glanzwinkel der Realteil des Schnitts weniger von ϑ abweichen, der Imaginärteil größer werden, die Größe der Aufhellung wird geringer. Der Einfluß der Abänderung von q kann der Figur 8 nicht entnommen werden.

Wie schon mehrfach erwähnt, unterscheidet sich der Braggfall unter fast streifendem von dem unter steilerem Einfall dadurch, daß hier drei an Stelle von nur zwei Anpassungen klein sind. Ihren analytischen

Ausdruck findet diese Tatsache in dem Umstand, daß für kleine Glanzwinkel in Gl. (44') der Term von d^2 von derselben Größenordnung wie $d \cdot \sin \vartheta$ wird und die Entwicklung der Anpassungsgleichung deshalb nicht mehr nach den quadratischen Gliedern abgebrochen werden darf. Wir setzen daher die Entwicklung der Ausdrücke (44') und (45') nach einer Mac Laurinschen Reihe in die Dispersionsgleichung (37) ein und erhalten so die gewünschte Gleichung für d . Nun sind aber bei der Ableitung der Gl. (37) Glieder weggelassen worden, deren Ordnung zu derjenigen der mitgeführten Glieder im Verhältnis η steht; außerdem wurde der Einfluß der übrigen Gitterpunkte auf die Dispersionsgleichung nicht berücksichtigt; diesen können wir ebenfalls mit dieser Größenordnung annehmen. Um den Einfluß dieser Vernachlässigungen auf das Ergebnis abschätzen zu können, fügen wir in der Dispersionsgleichung zu den Größen η_1 und η_2 noch Glieder $\sigma_1 \eta_1^2$ und $\sigma_2 \eta_2^2$ hinzu, wobei wir die Konstanten σ etwa von der Größenordnung 1 ansetzen dürfen. Bei unserem Zahlenbeispiel wird sich zeigen, daß diese Glieder wie auch die Glieder 5. und höheren Grades der Gl. ohne Einfluß auf die sich ergebende Anpassung sind. — Auf die explizite Angabe der aus Gl. (44'), (45') und der erweiterten Gl. (37) folgenden Anpassungsgleichung wollen wir hier verzichten.

6. Amplitude und Intensität der Strahlen. Sind die Anpassungen auf graphischem oder numerischem Wege gefunden, so muß man, um die Fresnelsche Lösung zu finden, die Anpassung mit dem kleinsten Imaginärteil herausuchen; es sei dies d^1 . Dann wird mit Benützung der Gl. (28'), (29) und (27) der Amplitudenkoeffizient des Randstrahls mit dem Ausbreitungsvektor

1. \mathfrak{f}_1 , welcher den einfallenden Strahl aufhebt:

$$\mu_1^1 = \mu_1 + d^1 \sin \vartheta \approx \vartheta d^1, \quad (47)$$

2. \mathfrak{f}_1 — des optisch reflektierten Strahls —

$$\bar{\mu}_1^1 = \bar{\mu}_1 - d^1 \sin \vartheta \approx 2 \vartheta^2 - \vartheta d^1, \quad (48)$$

3. \mathfrak{f}_2 — des Braggstrahls —

$$\bar{\mu}_2^1 = \eta_2^1. \quad (49)$$

Die Richtungen von \mathfrak{f}_1 , \mathfrak{f}_1 und \mathfrak{R}_1^1 , sowie die von \mathfrak{f}_2 und \mathfrak{R}_2^1 weisen nur geringe Unterschiede auf, so daß in den Randbedingungen Gl. (18)

$$\mathfrak{S}_{1, \mathfrak{f}_1}^1 = \mathfrak{S}_{1, \mathfrak{f}_1}^1 = \mathfrak{S}_{1, \mathfrak{R}_1}^1 = S_1 \quad \text{und} \quad \mathfrak{S}_{2, \mathfrak{f}_2}^1 = \mathfrak{S}_{2, \mathfrak{R}_2}^1 = S_2$$

gesetzt werden darf. Dann folgt aus der Dispersionsgleichung (36) die Beziehung

$$S_2 = S_1 \frac{\eta_2^1}{\eta_1^1} \cdot \frac{\eta_1^1 - \Delta}{\tau \Delta_2} = S_1 \cdot \frac{\eta_2^1}{\eta_1^1} \frac{\tau \Delta_2}{\eta_2^1 - \Delta} = \lambda S_1. \quad (50)$$

Durch Einsetzen der Gl. (47) — (50) in die Randbedingungen erhält man für die Feldstärken der reflektierten Strahlen folgende Ausdrücke:

$$E_{\text{opt}} = \frac{\mu_1^1}{\mu_1^1} E_0 = \frac{d^1}{2\vartheta - d^1} E_0 \quad (51)$$

$$E_{\text{Bragg}} = \lambda \frac{\mu_1^1}{\mu_2^1} E_0 = \frac{\vartheta d^1}{\eta_1^1} \cdot \frac{\eta_1^1 - \Delta}{\tau \Delta_2} \cdot E_0. \quad (52)$$

Die Intensitäten findet man durch Multiplikation mit dem konjugiert Komplexen:

$$I_{\text{opt}} = I_0 \frac{d^1 d^{1*}}{(2\vartheta - d^1)(2\vartheta - d^{1*})} \quad (53)$$

$$I_{\text{Bragg}} = I_0 \frac{\vartheta^2 d^1 d^{1*} (\eta_1^1 - \Delta)(\eta_1^1 - \Delta)^*}{\eta_1^1 \eta_1^{1*} \tau^2 \Delta_2 \Delta_2^*}. \quad (54)$$

7. Absorbierende Kristalle. Absorption der Strahlung innerhalb des Kristalls wird durch Einführung einer komplexen Polarisierbarkeit berücksichtigt: $n = 1 - \Delta = 1 - \Delta' - i\Delta''$. Es ist

$$\Delta'' = -\frac{\mu\lambda}{4\pi} \quad (55)$$

wo μ der Absorptionskoeffizient und λ die Wellenlänge ist.

Waller²⁾ hat gezeigt, daß die Dispersionsbedingung (36) auch für komplexes Δ gilt. Da die Gleichungen (44) und (45) Δ nicht enthalten, so gilt die Anpassungsgleichung (46) für komplexes H unverändert, nur werden jetzt die komplexen Anpassungen nicht mehr konjugiert auftreten; ebenfalls bestehen die Gl. (51) — (54) für Amplitude und Intensität des optischen und des Interferenzstrahls unverändert weiter.

§ 7. Numerische Rechnung für Calcit mit Berücksichtigung der Absorption.

1. Reflexwahl. Die numerische Rechnung wurde für das Beispiel der optischen Reflexion von CuK_{α_1} -Strahlung ($\lambda = 1,537 \text{ \AA}$) an einer Spaltfläche von Calcit mit Interferenzreflexion an einer zweiten Spaltfläche durchgeführt. Als Achsen wurden die drei unter stumpfen Winkeln sich schneidenden Kanten des Spaltflächenrhomboeders gewählt, wobei die Achsen a_1 und a_2 in der Oberfläche liegen und a_3 nach außen gerichtet ist. Das Tripel $a_1 a_2 a_3$ bildet ein Rechtssystem. (Vgl. Bild 5.)

1) Δ'' muß negativ genommen werden wegen des Ansatzes

$$e^{-i\omega t + 2\pi i k r}; \quad e^{2\pi i k r} = e^{2\pi i n k_0 r} = e^{2\pi i l' l' k_0 r} \cdot e^{2\pi i (1-l') k_0 r}.$$

2) Waller, I., l. c.

Bei Berücksichtigung der Sauerstoffatome besitzt die rhomboedrische Elementarzelle die Translationen¹⁾

$$|a_1| = |a_2| = |a_3| = 12,825 \text{ \AA}; \quad \cos(a_i a_k) = -0,206.$$

Sie enthält 32 *Ca*- und *C*-Atome und 96 *O*-Atome; ihr Volumen ist $v = 1944 (\text{\AA})^3$. Bei dieser Wahl des Achsensystems erhält die Interferenz die Ordnung (400), entsprechend dem Fahrstrahl $h = 4h_1$.

2. Brechungsindex. Der Brechungsdefekt hat nach der klassischen Formel²⁾ folgenden Realteil

$$\Delta'_k = -\frac{2\pi}{vH_k} = \frac{2\pi e^2}{vm\omega^2} = 5,5 \cdot 10^{-9} \text{ je Elektron.}$$

Man erhält somit, da die Korrektur wegen der Eigenfrequenzen verschwindend ist³⁾:

$$\Delta' = \Sigma \Delta'_k = 8,8 \cdot 10^{-6}; \quad \Delta'_2 = 5,5 \cdot 10^{-9} \Sigma N_k e^{2\pi i h r_k} = 5,99 \cdot 10^{-6}.$$

Der Wert für Δ' stimmt mit dem experimentellen Wert von Larsson⁴⁾ überein. Der Imaginärteil des Brechungsindex berechnet sich nach Angaben von Jönsson⁵⁾ zu

$$\Delta'' = -\frac{\mu\lambda}{4\pi} = -2,52 \cdot 10^{-7}; \quad \Delta''_2 = \Delta''_2 = -2,38 \cdot 10^{-7}$$

somit

$$\Delta = 8,8 \cdot 10^{-6} - i \cdot 0,252 \cdot 10^{-6}; \quad \Delta_2 = 5,99 \cdot 10^{-6} - i \cdot 0,238 \cdot 10^{-6}.$$

3. Abhängigkeit des Anregungsfehlers von Kristallazimut und Glanzwinkel. Sie ist dadurch gegeben, daß nach § 6, 3:

$$\zeta = 0,1326 \vartheta + 0,4736 \varphi.$$

4. Anpassungen und Intensität der Strahlen. Die Größenordnung der Koeffizienten der Anpassungsgleichung ist beim vorliegenden Beispiel so, daß für Glanzwinkel bis zu $5 \cdot 10^{-3}$ und Anregungsfehler bis zu 10^{-3} das Glied 4. Grades in d zwar gegen die übrigen Glieder klein ist, aber doch die Genauigkeit der Anpassung und der sich daraus ergebenden Intensität merklich beeinflußt; dagegen ist das Glied 5. Grades ohne weiteres zu vernachlässigen. Auch dürfen die Koeffizienten vereinfacht werden. — Die durch Einführung der quadratischen Zusatzglieder in die Dispersionsgleichung (37) auftretenden Zusätze können vernachlässigt werden.

1) Ewald, P. P., und Hermann, C., Strukturbericht 1913—1928.

2) Z. B. Siegbahn, M., Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl. 1931.

3) Siegbahn, l. c. 4) Larsson, A., Upps. Univers. Arsskrift 1929.

5) S. Internationale Tab. zur Best. von Kristallstrukturen, herausgegeben von C. Hermann, 1935.

Die Anpassungen wurden durch Einsetzen von Näherungswerten in die Gleichung und Korrektur nach dem Newtonschen Verfahren gefunden: werden die verbesserten Anpassungen in die Gl. (53) und (54) eingesetzt, so erhält man die Intensität der Strahlen. Wir wollen uns zunächst davon überzeugen, daß der 4. Ausbreitungspunkt weggelassen werden darf. Seine Anpassung ist, wie man Bild 8 entnehmen kann, etwa $= -0,25$; für Glanzwinkel $\vartheta > 10^{-3}$ ist $|\Delta|/\sin \vartheta < 9 \cdot 10^{-3}$; hiergegen ist die Anpassung groß, es darf daher der 4. Ausbreitungspunkt in der Tat vernachlässigt werden. Wenn wir nicht zu nahe an den Grenzwinkel der Totalreflexion herangehen, dann wird auch bei Vernachlässigung

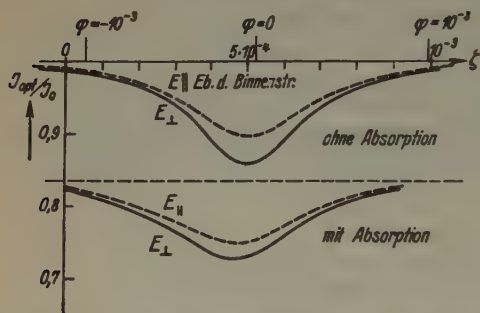


Bild 9. Aufhellung der optischen Totalreflexion bei konst. Glanzwinkel in Abh. vom Azimut.

der Absorption ein Paar Anpassungen komplex, die Lösung des Fresnelschen Problems ist also immer bestimmt. Für den Glanzwinkel $\vartheta = 4 \cdot 10^{-3} = 0,95 \vartheta_c$ erhält man den in Bild 9 dargestellten Verlauf der Intensität in Abhängigkeit vom Azimut; der Intensitätsverlauf ist für beide Polarisationsfälle sowohl ohne als mit Berücksichtigung der

Absorption dargestellt. Zur Orientierung seien hier die Anpassungswerte für $\vartheta = 4 \cdot 10^{-3}$, $\zeta = 5 \cdot 10^{-4}$ im Fall el. Vektor senkrecht zur Binnestrahlebene angegeben: $(3,83 \pm i \cdot 1,27) \cdot 10^{-3}$ und $4,27 \cdot 10^{-3}$ ergibt $J/J_0 = 0,86$; im anderen Polarisationsfall ist die maßgebende Anpassung $(3,88 - i \cdot 1,26) \cdot 10^{-3}$, $J/J_0 = 0,90$; mit Absorption $(3,65 - i \cdot 1,31) \cdot 10^{-3}$, bzw. $(3,68 - i \cdot 1,29) \cdot 10^{-3}$, $J/J_0 = 0,73$ bzw. $0,75$, während die unaufgehellte Intensität bei Absorption das 0,835 fache der einfallenden beträgt. Im Polarisationsfall el. Vektor senkrecht zur Strahlenebene beträgt demnach die maximale Aufhellung 14%, im andern Fall 10% der nicht aufgehellten Intensität; die Halbwertslänge in Einheiten des Anregungsfehlers 3,4 bzw. $3,7 \cdot 10^{-4}$ oder 2,5' bzw. 2,7' Azimut. Bei Einführung von Absorption bleibt der Betrag der Aufhellung praktisch gleich; jedoch wird der vorher symmetrische Verlauf der Aufhellung unsymmetrisch und das Maximum der Aufhellung nach kleinerem Azimut verschoben.

Die Größe der Aufhellung ist vom Glanzwinkel des einfallenden Strahls abhängig; ihr Intensitätsverlauf für den Fall, daß der elektrische Vektor senkrecht zur Ebene der Binnestrahlen schwingt, ist in Bild 10

ohne und mit Berücksichtigung der Absorption dargestellt; ferner ist für beide Fälle der Verlauf der unaufgehellten Intensität angegeben. Die Aufhellung macht sich also in ähnlicher Weise wie eine Vergrößerung des Absorptionskoeffizienten bemerkbar, jedoch infolge ihrer Abhängigkeit

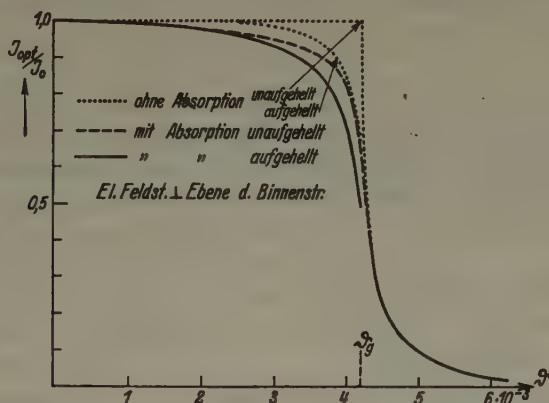


Bild 40. Max. Aufhellung der opt. Totalreflexion bei Calcit in Abh. vom Glanzwinkel.

vom Azimut nur innerhalb eines Streifens der Aufhellung, welcher schräg zur Grenze der Totalreflexion verläuft. Der Aufhellungsverlauf ist so, daß die Aufhellung — bei genügender Ausblendung des einfallenden Strahls — experimentell festgestellt werden kann.

Breite (Glanzwinkelabhängigkeit), Länge (Azimutabhängigkeit) und Aufhellungsgrad hängen von der speziellen Wahl der Nebenreflexions-ebene ab, und zwar müssen wir nach § 4, 5 die Abhängigkeit von $\Delta_2 \bar{\Delta}_2$, d. h. vom Strukturfaktor und von der Projektion von \bar{h} senkrecht zur Kristalloberfläche auseinander halten. Kleinerer Strukturfaktor bewirkt sowohl Verkleinerung der Breite als der Länge des Aufhellungsstreifens sowie — da der Realteil der Anpassung größer wird bei wenig verändertem Imaginärteil — eine Verringerung des Aufhellungsgrades für bestimmten Glanzwinkel, bestimmtes Azimut. — Vergrößerung der Komponente von \bar{h} senkrecht zur Oberfläche wirkt sich bei unverändertem Strukturfaktor in einer Verringerung der Breite, sowie — da die Länge in Einheiten des Anregungsfehlers sich wenig ändert — in einer Verkürzung der Azimutlänge des Streifens aus; über den Aufhellungsgrad kann jedoch keine Aussage gemacht werden.

Zusammenfassung.

1. Die Lösung des Fresnelschen Problems kann in der Röntgenoptik beim Auftreten zurückreflektierter Strahlen (Braggfall) so ge-

fundiert werden, daß bei der Lösung des Problems für eine Kristallplatte die Randbedingungen an der unteren Grenze weggelassen werden; die Bestimmtheit der Lösung wird durch eine entsprechende Verringerung der Zahl der Elementarfelder erreicht. Über die zu treffende Auswahl wird ein Satz aufgestellt und dessen Anwendbarkeit besprochen, S. 178 (§ 4).

2. Die bei fast streifendem Einfall auftretende »optische« Totalreflexion läßt sich als symmetrischer Braggfall nullter Ordnung auffassen; die Fresnelschen Formeln der Lichtoptik haben in der Röntgenoptik der Kristalle nur asymptotische Gültigkeit für kleine Glanzwinkel; eine allgemeinere Form der Fresnelschen Gleichungen wird angegeben, S. 180 (§ 5).

3. Es wird die Wechselwirkung zwischen optischer und Interferenzreflexion untersucht und der Weg zur Berechnung der Intensität der beiden Strahlen gewiesen.

4. Ein Beispiel wird unter Berücksichtigung der Absorption numerisch durchgerechnet. Es ergibt sich ein schräg zur Grenze der Totalreflexion verlaufender Aufhellungsstreifen, in welchem beim vorliegenden Beispiel bis zu 14% Aufhellung eintritt. Bildet jedoch die Ebene der Binnenstrahlen einen großen Winkel mit der Kristalloberfläche, so wird das Aufhellungsgebiet näher zusammengedrängt.

Ich möchte nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. Ewald, in dessen Institut die vorliegende Arbeit entstand, für deren Anregung und Förderung meinen Dank auszusprechen.

Stuttgart, Institut für theoret. Physik der Techn. Hochschule,
November 1935.

Eingegangen den 29. Februar 1936.

The Crystal Structure of Ammonium Azide, NH_4N_3 .

By Ludo K. Frevel¹⁾, Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology.

Abstract.

The cell dimensions of the orthorhombic crystal ammonium azide, with four molecules to the unit, were determined from X-ray data:

$$a_0 = 8.930 \pm 0.003 \text{ \AA}, \quad b_0 = 8.642 \pm 0.003 \text{ \AA}, \quad c_0 = 3.800 \pm 0.002 \text{ \AA}.$$

Density determinations of the substance gave a consistent value of 1.352 gms./cm³.

On the basis of oscillation data and sublimation figures the space group D_{2h}^7 — $Pman$ was selected and the following atomic positions were evaluated from intensity comparisons:

$$\begin{array}{ll} 2(N^+)_{\text{I}} \text{ in } 2a: 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \text{ and } 2(N^+)_{\text{II}} \text{ in } 2b: \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0; \\ 4(N^-)_{\text{I}} \text{ in } 4e: \pm(w00, \frac{1}{2}+w\frac{1}{2}0) & w = 0.131 \pm 0.002 \\ 4(N^-)_{\text{II}} \text{ in } 4h: \pm(\frac{1}{2}uv, 0\frac{1}{2}-uv) & u = 0.123 \pm 0.002 \\ & v = 0.120 \pm 0.007 \\ 4NH_4 \text{ in } 4g: \pm(\frac{1}{2}\frac{1}{2}z, \frac{1}{2}\frac{1}{2}z) & z = 0.533 \pm 0.003 \end{array}$$

Each ammonium nitrogen is bridged tetrahedrally (107° , 108.5° , 108.5° , 108.4° , 108.4° , 115.5°) by hydrogen bonds to four end-nitrogens of four N_3^- -groups: two $(N^-)_{\text{I}}$ at a distance of $2.991 \pm 0.026 \text{ \AA}$ and two $(N^-)_{\text{II}}$ at $2.942 \pm 0.028 \text{ \AA}$; and each terminal nitrogen is attached to two ammonium nitrogens (the bond angles for the two non-equivalent nitrogens $(N^-)_{\text{I}}$ and $(N^-)_{\text{II}}$ being 138° and 99° respectively) and to the central nitrogen of the linear N_3^- -group. The N—N separation in the azide ion was found to be $1.465 \pm 0.021 \text{ \AA}$.

It is a well-known observation that as a rule potassium and ammonium form isomorphous salts. In most cases this structural equivalence of these two cations can be attributed to the fact that the ionic radius of K^+ ($r_{K^+} = 1.33 \text{ \AA}$) is approximately equal to the effective radius of NH_4^+ ($r_{NH_4^+} = 1.50 \text{ \AA}$). However, there are two interesting ammonium salts²⁾ that have been investigated structurally and have been found to differ crystallographically from their corresponding potassium analogues: ammonium fluoride NH_4F which crystallizes with a wurtzite-type structure (potassium fluoride has the sodium chloride structure) and ammonium hydrogen fluoride NH_4HF_2 which is orthorhombic while potassium hydrogen fluoride is tetragonal. In both

1) National Research Fellow.

2) NH_4Cl , NH_4Br , and NH_4I possess low temperature forms (with the $CsCl$ -type structure) and high temperature forms (with the $NaCl$ -type structure) isomorphous with the potassium halides. There are also a few examples where the potassium salt has two modifications of which one is isomorphous with the ammonium compound; e. g., α -potassium dichromate, $\alpha\text{-}K_2Cr_2O_7$, and β -potassium dichromate, the latter of which is structurally equivalent to ammonium dichromate. The nature of these differences, however, is not to be attributed to hydrogen bond formation.

cases^{1) 2)} it has been shown that the stability of the structure for the ammonium salt could be accounted for by the presence of hydrogen bonds between the ammonium nitrogen and four fluorine ions at tetrahedron corners. Fluorine as well as oxygen is known to form hydrogen bonds quite readily. In the case of nitrogen, which is the third most electronegative element, this tendency though somewhat inhibited still persists. Thus it appeared fairly probable that in a crystal of ammonium azide one might find $N-H-N$ bonds analogous to $N-H-F$ bonds in ammonium hydrogen fluoride. Moreover, aside from the questions of hydrogen bond formation, NH_4N_3 seemed to be an interesting substance to study in view of the revived interest in the configuration of the azide group.

Preparation of Ammonium Azide.

Gaseous hydrazoic acid HN_3 , generated by the action of 6*N* sulfuric acid on a concentrated aqueous solution of commercial sodium azide, NaN_3 , was passed into freshly prepared 6*N* ammonium hydroxide. The excess ammonia was boiled off and the solution was concentrated to about half its original volume. Good crystals of ammonium azide were grown from this solution by placing 5 to 40 cc. portions of it into a calcium chloride desiccator filled with ammonia vapor. A test for the purity of the colorless transparent crystals was made by subliming an accurately weighed quantity of NH_4N_3 at a temperature of 100° C. The very small amount of the fluffy, slightly grayish material remaining constituted 0.16% of the original mass. Density determinations, made with a special micropycnometer housed in a small glass vial fitted with a ground-in top (to guard against evaporation and sublimation losses), gave a consistent value of 1.352 gms./cc. (26° C.) within an accuracy of 0.2%.

X-ray Investigation of Ammonium Azide.

On account of the ease of sublimation, a crystal of NH_4N_3 cannot be easily studied optically as was noted already by Rosenbusch³⁾ who made a guess that the crystals belonged to the orthorhombic system. To avoid deterioration of the specimen, a small crystal of NH_4N_3 was sealed into a very thin-walled glass tube as illustrated in Fig. 1. Seven different crystal specimens of ammonium azide were studied. The size of a crystal varied from about 0.2 mm thickness and 0.5 mm. width for needles

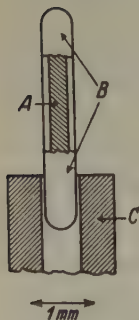


Fig. 1. A — Crystal of ammonium azide, B — Cotton, C — Adapter for a goniometer head.

1) Sherman, J., Chem. Rev. 11 (1932) 93.

2) Pauling, L., Z. Kristallogr. 85 (1933) 380.

3) Rosenbusch, J. prakt. Chem. 58 (1898) 261.

(the c -axis being the needle axis) to approximately 1 mm. thickness and 1 mm. width for a small crystal block.

Laue photographs immediately revealed the symmetry D_{2h} ; consequently the crystal symmetry was restricted to C_{2v} , D_2 , D_{2h} .

The Unit of Structure.

Oscillation photographs about the three axes gave the approximate values $a_0 = 8.90 \text{ \AA}$, $b_0 = 8.55 \text{ \AA}$, and $c_0 = 3.79 \text{ \AA}$. To determine a_0 , b_0 , and c_0 more accurately, an intimate mixture of 78 mole percent of pulverized NH_4N_3 and 22 mole percent chemically pure $NaCl$ was placed in an extremely thin-walled glass tube (0.3 mm. diameter and 0.01 mm. wall thickness) and exposed to filtered CuK radiation, the effective tube voltage being 15 kV. The powder sample was rotated during the exposure. Table I gives the experimental data obtained from the Debye-Scherrer-Hull diagram. The values of $(\sin \theta)_{\text{obs.}}$ were corrected for empirically by using the $NaCl$ reflections to calibrate the film. The evaluation of the lattice constants was carried out by this direct procedure: from the respective pairs of reflections (0 2 0), (0 4 0) and (0 0 1), (0 0 2), two independent values could be calculated for both b_0 and c_0 . The reflection (2 0 0) gave one value for a_0 . To calculate other values of a_0 , such spacings were used which depend mostly on the value of h ; e. g., (3 1 0), (3 1 1) and (6 0 1). The same procedure was adopted for the calculation of b_0 and c_0 . In this manner there were obtained 4, 8, and 4 independent values in close agreement with each other ($\pm 0.01 \text{ \AA}$) for the identity distances a_0 , b_0 , and c_0 , respectively.

Table I.

Substance	(hkl)	($\sin \theta$) _{obs.}	($\sin^2 \theta$) _{obs.}	($\sin^2 \theta$) _{calc.}	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
NH_4N_3	2 0 0	0.17184	0.02953	0.02970	3	3.2
"	0 2 0	.17826	.03177	.03171	3.5	4.0
"	0 0 1	.20225	.04091	.04100	10	13.0
$NaCl$	1 1 1	.23670			4 —	
NH_4N_3	2 2 0	.24787	.06144	.06140	20 —	25.0
$NaCl + NH_4N_3$					20, 35 +	
NH_4N_3	1 3 0	.28055	.07871	.07877	7	9.0
"	3 1 1	.34014	.1157	.1157	5 —	7.0
"	4 0 0	.34618	.1198	.1198	6	
"	1 3 1					
"	0 4 0	.35640	.1270	.1269	3	2.9
"	3 2 1	.37498	.1406		1	
"	2 3 1					
$NaCl$	2 2 0	.38653			23	
NH_4N_3	2 4 0	.39597	.1568	.1566	2	1.8

Table I (continuation).

Substance	(<i>hkl</i>)	(<i>sin θ</i>) _{obs.}	(<i>sin</i> ² <i>θ</i>) _{obs.}	(<i>sin</i> ² <i>θ</i>) _{calc.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>I</i> _{calc.}
<i>NH₄N₃</i>	0 0 2	.40519	.1642	.1640	3.5	3.5
»	0 1 2	.41456	.1719	.1719	1 +	1.0
»	5 1 0	.43858	.1924		(1.5)	
	2 0 2					
»	2 4 1	.44401	.1971		2 —	
	0 2 2					
»	1 5 0	.45274	.2051	.2056	2	1.1
<i>NaCl</i>	2 2 2	.47341			7	
<i>NH₄N₃</i>	5 1 1	.48495	.2352		(1 —)	
	3 4 1					
	0 3 2					
»	1 5 1	.49612	.2461		1	
	4 4 0					
»	0 4 2	.53890	.2904	.2908	2	1.4
<i>NaCl</i>	4 0 0	.54664			3.5	
<i>NH₄N₃</i>	6 0 1	.55549	.3085	.3083	1 + +	1.2
»	4 2 2	.56110	.3148		1 —	
	2 6 0					
»	0 6 1	.57113	.3262	.3264	1 +	1.0
»	4 3 2	.59640	.3557		(1)	
	2 6 1					
	4 5 1					
<i>NaCl</i>	4 2 0	.61116			7	
»	4 2 2	.66949			5	
<i>NH₄N₃</i>	5 4 2	.69084	.4773		1 +	
	7 3 1					
»	0 8 0	.71165	.5065		1 +	
	3 3 3					
	6 5 1					
	8 2 0					
»	5 5 2	.74101	.5491		1 +	
	4 7 1					
	0 8 1					
»	2 8 1	.75953	.5769	.5780	0.5	0.4
<i>NaCl</i>	4 4 0	.77337			2 ⁺	
»	6 0 0	.81910			2	
	4 4 2					
»	4 4 2	.82116			1 +	
»	6 2 0	.86341			3 —	
»	6 2 0	.86557			1.5 —	
<i>NH₄N₃</i>	8 6 1	.89510	.8012	.8016	1 —	
»	8 6 1	.89585	.8026		1 —	
<i>NaCl</i>	6 2 2	.90555			3 —	
»	6 2 2	.90782			1 +	

$$a_0 = 8.930 \pm 0.003 \text{ \AA} \quad b_0 = 8.642 \pm 0.003 \text{ \AA} \quad c_0 = 3.800 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$z = 4.008 \quad \rho_{\text{calc.}} = 1.351 \text{ gms/cm.}^3 \quad \rho_{\text{obs.}} = 1.352 \text{ gms/cm.}^3$$

Space Group Selection.

Both from oscillation photographs (Tables II, IV, V, VI, VII, VIII) and the powder diagram (Table I), it is evident that many reflections occur for which one of the following four conditions holds: $h + k$, $k + l$, $h + l$, $h + k + l$ odd; consequently the unit cell is primitive. Moreover, the following systematic absences occur: $(hk0)$, $h + k$ odd; and $(h0l)$, h odd (see Table II).

Table II.

(hkl)	t	w	(hkl)	t	w
101	350	5°	702	640	5°
102	250	5	502	240	5
103	250	5	901	240	5
104	230	5	902	750	15
105	250	5	301	200	30
302	250	5	501	200	30
703	250	5	302	200	30
105	640	5	701	250	15

The planes listed in Table II were in position to reflect but did not show up on any of the oscillation photographs.

t = number of milliamperes hours

w = oscillation angle.

Both symmetrical and unsymmetrical Laue photographs were taken in the attempt to find any first order spots violating these absence criteria; no violation was found. The absence of (102) was tested in particular to see if it were very weak as was reported in the work on ammonium hydrogen fluoride¹⁾ with which ammonium azide presumably is isomorphous. Although (102) was in position to reflect for $\lambda = 0.47 \text{ \AA}$, even a 340 milliamperes-hour exposure ($\lambda_{\min} = 0.24 \text{ \AA}$) failed to reveal any trace of an interference spot for (102). Compatible with these data are the space groups $D_{2h}^7\text{-}Pman$ and $C_{2v}^6\text{-}Pcn$. Microscopic examinations of sublimation figures of NH_4N_3 seemed to indicate holohedral symmetry. This would limit the space group selection to $Pman$, which was found to be satisfactory for NH_4HF_2 . Now it appears very probable that the structural relationship between NH_4N_3 and KN_3 is the same as that between NH_4HF_2 ²⁾ and KHF_2 . This assumption is made plausible (1) by the fact that the linear acid fluoride ion and the linear azide ion have very nearly the same dimensions³⁾; (2) by the

1) Hassel, O., and Luzanski, N., Z. Kristallogr. **83** (1932) 448. 2) Loc. cit.

3) Hendricks, Sterling, B., and Pauling, Linus, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 2904.

observation that the two salts have practically the same axial ratios: for ammonium hydrogen fluoride $c:b:a = 0.442:0.977:1$, for ammonium azide $c:b:a = 0.426:0.968:1$; and (3) by the observed dilation of the lattice constants of NH_4N_3 as compared to those of NH_4HF_2 . This enlargement of the cell dimensions in going from the acid fluoride to the azide can be explained by the electronegativity of nitrogen being lower than that of fluorine, inasmuch as this difference (in the event that NH_4N_3 is completely isomorphous with NH_4HF_2) would make the $N-H-N$ distance in NH_4N_3 noticeably greater than the corresponding $N-H-F$ distance in NH_4HF_2 . In view of these arguments one may confidently try the following atomic positions (Wyckoff's b and c axes being interchanged):

$2(N^+)_{\text{I}}$ in $2a$: 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ and $2(N^+)_{\text{II}}$ in $2b$: $\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$;

$4(N^-)_{\text{I}}$ in $4c$: $w00$, $\bar{w}00$, $\frac{1}{2} + w\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2} - w\frac{1}{2}0$;

$4(N^-)_{\text{II}}$ in $4h$: $\frac{1}{2}uv$, $\frac{1}{2}\bar{u}\bar{v}$, $0\frac{1}{2} - uv$, $0\frac{1}{2} + u\bar{v}$;

$4NH_4$ in $4g$: $\frac{1}{4}\frac{1}{4}z$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}z$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}z$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}z$.

The Determinations of the Parameters.

The visual estimation of intensities of interference spots was carried out with the aid of a graduated intensity scale ranging in arbitrary units from 1 to 10 and thereafter in units of 5 up to 60. Moreover, the time of exposure for different sets of reflections was varied so that a fairly reliable relationship could be established between strong reflections and weak ones. Thus for the weaker reflections 5° oscillation photographs were taken with filtered MoK radiation (36 kV. peak voltage) from a sealed glass tube and an exposure time ranging from 200 to 600 milliamperes hours. The intensity estimations from different films were correlated by means of reflections common to two or more films.

To insure uniformity of development, all films were developed for the same effective length of time at a constant temperature of 18°C .

For the calculation of intensities the well known formula¹⁾

$$I = \text{constant} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} F^2$$

was used, where F is the structure factor, which for the above atomic coordinates has the values:

1) For the powder photograph (see Table I), $I = \text{const.} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta \sin \theta} F^2$.

$$\begin{aligned}
 \text{I } F &= 4f_{N^-} \sin 2\pi ku \sin 2\pi lv && \text{for } h \text{ odd, } k \text{ even;} \\
 \text{II } F &= 4f_{NH_4} \cos 2\pi \left(\frac{h+k}{4} + lz \right) - 4f_{N^-} \sin 2\pi ku \sin 2\pi lv && \text{for } h \text{ even, } k \text{ odd;} \\
 \text{III } F &= 4f_{N^-} (\cos 2\pi hw - \cos 2\pi ku \cos 2\pi lv) && \text{for } h \text{ odd, } k \text{ odd;} \\
 \text{IV } F &= 4f_{NH_4} \cos 2\pi \left(\frac{h+k}{4} + lz \right) + 4f_{N^-} (\cos 2\pi hw + \cos 2\pi ku \cos 2\pi lv) && + 4f_{N^+} \text{ for } h \text{ even, } k \text{ even.}
 \end{aligned}$$

In Table III the f -values for NH_4 are those obtained experimentally from NH_4Cl and those for N^- and N^+ are the Pauling-Sherman²⁾ values multiplied by a temperature factor $e^{-2(\sin^2\theta)/\lambda^2}$

Table III.

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60
f_{NH_4}	8.0	7.03	5.63	4.03	3.05	2.37	1.83	1.43	1.12	0.80	0.53
f_{N^-}	7.06	6.13	5.01	3.94	3.05	2.37	1.84	1.48	1.17	0.97	0.81
f_{N^+}	5.31	4.61	3.79	3.03	2.39	1.91	1.55	1.30	1.08	0.91	0.79

The parameter u was determined independently from reflections of type $(0k0)$ and also from such reflections of class I for which the ratios of intensities depend on u only. Table IV lists both types of planes. Intensity relationships limited the parameter u to the values of 0.123 ± 0.002 . This range of 0.002 is one half of the parameter interval set by intensity inequalities.

Table IV.

(hkl)	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}^{\dagger}$	$I_{\text{calc.}}^{\dagger}$	(hkl)	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}^{\dagger}$	$I_{\text{calc.}}^{\dagger}$
0 2 0	5.0	2.24	2.78	5 4 1	< 0.10	< 0.32	0.02
0 4 0	7.0	2.65	3.48	5 6 1	0.07	0.26	0.28
0 6 0	0.8	0.89	0.62	1 2 2	1.5	1.23	1.22
0 8 0	2.0	1.41	1.57	1 4 2	< 0.10	< 0.32	0.04
0 10 0	0.15 ³⁾	0.39	0.30	1 6 2	0.20	0.45	0.46
0 12 0	0.15	0.39		1 8 2	< 0.10	< 0.32	< 0.03
1 2 1	3.0	1.73	1.83	3 2 2	1.2	1.10	0.93
1 4 1	< 0.10	< 0.32	0.05	7 2 2	0.10	0.32	0.37
1 6 1	0.25	0.50	0.48	5 6 2	0.10	0.32	0.30
1 8 1	< 0.10	< 0.32	0.03	7 4 2	< 0.10	< 0.32	0.01
3 4 1	< 0.10	< 0.32	0.04				

1) Wyckoff, R. W. G., and Armstrong, A. H., Z. Kristallogr. 72 (1930) 319.

2) Pauling, L., and Sherman, J., Z. Kristallogr. 81 (1932) 1.

3) The reflection $(0 \cdot 10 \cdot 0)$ as well as $(10 \cdot 0 \cdot 0)$ was uniquely broad. For reflections of class I, the value $v = 0.120$ was used in order to avoid listing ratios of intensities in this table. $u = 0.1235 \pm 0.002$.

The intensities of reflections ($h00$) depend only on the parameter w . However, with parameter u evaluated, reflections ($h k 0$) of class III also help to fix the value of w . Both types of reflections are given in Table V. The value of w giving best agreement with the experimental data is 0.131_5 .

Table V.

(hkl)	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}^{\frac{1}{2}}$	$I_{\text{calc.}}^{\frac{1}{2}}$	(hkl)	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}^{\frac{1}{2}}$	$I_{\text{calc.}}^{\frac{1}{2}}$
200	4.7	2.17	2.34	310	6.5	2.56	3.86
400	6.0	2.46	3.42	510	2.4	1.55	1.54
600	1.5	1.22	0.87	710	< 0.10	< 0.32	0.08
800	2.8	1.68	1.58	910	< 0.10	< 0.32	0.08
10·0·0	0.10	0.32	0.32	11·0·0	0.07	0.27	0.26
12·0·0	0.10	0.32					

$$w = 0.131 \pm 0.002.$$

A further check on the accuracy of the determined parameters u and w is afforded by the intensities observed for ($h k 0$) reflections. Twenty-two such planes are recorded in Table VI.

Table VI.

(hkl)	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}^{\frac{1}{2}}$	$I_{\text{calc.}}^{\frac{1}{2}}$	(hkl)	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}^{\frac{1}{2}}$	$I_{\text{calc.}}^{\frac{1}{2}}$
110	< 0.10	< 0.32	0.185	260	1.6	1.27	1.15
130	6.5	2.56	3.38	280	0.15	0.39	0.30
150	1.8	1.34	1.60	2·10·0	0.15	0.39	
170	< 0.10	< 0.32	0.019	440	< 0.10	< 0.32	0.166
190	< 0.10	< 0.32	0.027	660	0.80	0.89	0.68
330	< 0.10	< 0.32	0.165	680	0.10	0.32	0.29
550	< 0.10	< 0.32	0.101	6·10·0	0.1	0.3	
350	< 0.10	< 0.32	0.027	420	2 +	1.4 +	1.82
370	0.7	0.84	0.62	620	2	1.4	1.50
220	10	3.2	5.41	480	0.4	0.63	0.53
240	2.3	1.52	1.93	860	0.07	0.27	0.22

$$u = 0.123 \pm 0.002$$

$$w = 0.131 \pm 0.002$$

To ascertain v , reflections of class I and class III were used. The value $v = 0.120$ was verified by the observed intensities from Tables VII and IV. As in the preceding cases, the parameter was located by plotting $I^{\frac{1}{2}}$ against v and then finding the value of v in the permissible parameter interval so that a most favorable agreement was had with the experimental data. Lastly, the value of z was determined from the observed intensity inequalities for planes of type II and IV. Very many such reflections were recorded, but only those depending markedly on z are tabulated here. The agreement between $I_{\text{obs.}}^{\frac{1}{2}}$ and $I_{\text{calc.}}^{\frac{1}{2}}$ is quite as excellent for Table VIII as for the preceding tables.

Table VII.

(hkl)	$I_{obs.}$	$I_{obs.}^{\frac{1}{2}}$	$I_{calc.}^{\frac{1}{2}}$	(hkl)	$I_{obs.}$	$I_{obs.}^{\frac{1}{2}}$	$I_{calc.}^{\frac{1}{2}}$
1 2 1	3	1.73	1.81	3 1 1	4.0	2.00	2.64
1 2 2	1.4	1.18	1.20	5 1 1	1.10	1.05	1.12
1 2 3	0.20	0.45	0.41	5 1 2	0.25	0.50	0.38
1 2 4	< 0.07	< 0.27	0.032	1 5 1	1.20	1.10	1.19
3 2 2	1.0	1.00	0.91	1 5 2	0.20	0.45	0.45
5 2 2	0.50	0.71	0.59	7 1 1	< 0.10	< 0.32	0.186
7 2 2	0.15	0.39	0.35	7 1 2	0.05	0.22	0.31
1 1 1	0.35	0.59	0.52	7 1 3	0.06	0.25	0.32
1 1 2	1.0	1.00	0.88	1 7 1	< 0.05	< 0.23	0.105
1 1 3	0.45	0.67	0.66	1 5 3	< 0.10	< 0.32	0.163
1 1 4	0.15 —	0.39 —	0.36	3 5 3	0.10	0.32	0.37
1 3 1	3.6	1.90	2.30	5 5 1	< 0.10	< 0.32	0.008
1 3 2	0.8	0.89	0.72				

$$v = 0.120 \pm 0.007$$

Table VIII.

(hkl)	$I_{obs.}$	$I_{obs.}^{\frac{1}{2}}$	$I_{calc.}^{\frac{1}{2}}$	(hkl)	$I_{obs.}$	$I_{obs.}^{\frac{1}{2}}$	$I_{calc.}^{\frac{1}{2}}$
0 0 1	13.0	3.6	5.50	2 2 4	0.10	0.32	0.364
0 0 2	8.3	2.9	4.34	2 3 1	0.20 +	0.45 +	0.529
0 0 3	0.20 —	0.45 —	0.244	2 3 2	1.0	1.0	1.075
0 0 4	0.25	0.50	0.460	$\bar{2}$ 3 $\bar{3}$	< 0.05	< 0.23	0.015
0 0 5	< 0.05	< 0.23		$\bar{2}$ 3 $\bar{4}$	0.05	0.22	0.165
2 0 1	17.0	4.1	7.56	0 3 $\bar{1}$	2.0	1.4	1.59
2 0 2	0.08	0.28	0.210	0 3 2	0.10 +	0.32 +	0.356
2 0 3	0.25 +	0.50 +	0.556	0 3 $\bar{3}$	0.50	0.71	0.581
2 0 4	< 0.10 ¹⁾	< 0.32	0.196	0 4 1	< 0.20	< 0.45	0.087
2 1 1	3.2	1.8	2.04	0 4 2	4.0	2.0	2.30
2 1 $\bar{2}$	< 0.20 ¹⁾	< 0.45	0.375	0 4 $\bar{3}$	0.60	0.77	0.802
2 1 $\bar{3}$	0.28	0.53	0.636	0 4 $\bar{4}$	0.40	0.63	0.762
2 1 $\bar{4}$	0.03	0.17	0.152	4 1 2	1.3	1.1	0.946
0 1 $\bar{2}$	2.0	1.4	1.66	4 2 2	0.5 +	0.7 +	0.838
0 1 $\bar{4}$	< 0.15 ¹⁾	< 0.39	0.159	0 5 $\bar{3}$	0.15	0.39	0.393
0 1 $\bar{5}$	0.05	0.22		0 6 $\bar{2}$	0.40 +	0.63 +	0.465
0 2 $\bar{1}$	24.0	4.9	8.57	0 6 $\bar{3}$	0.60	0.77	0.802
0 2 2	()			6 0 2	< 0.05 ¹⁾	< 0.23	0.113
0 2 3	1.3	1.14	1.52	6 0 3	0.25	0.50	0.400
0 2 4	0.20	0.45	0.370	6 1 3	0.20	0.45	0.324
0 2 5	0.10	0.32		8 0 3	< 0.10 ¹⁾	< 0.32	0.155
2 2 1	0.40 +	0.63 +	0.908	8 3 2	< 0.10	< 0.32	0.105
2 2 2	2.9	1.7	1.89	6 1 2	< 0.10	< 0.32	0.149
2 2 3	< 0.05	< 0.23	0.043	2 6 1	< 0.10	< 0.32	0.188

$$z = 0.533 \pm 0.003$$

1) These reflections were observed with extremely low intensity, only after prolonged exposure times.

Description of the Structure.

In order to have a tentative description of the structure of ammonium azide a set of atomic coordinates was assumed compatible with known chemical and structural data. This sort of information, though very helpful in reducing the number of feasible trial structures, had to be supplemented and corroborated by the sensitive test of establishing a one-to-one correspondence between the gradation of the observed intensities of reflections with the gradation of the intensities calculated. In the present structure determination more than 120 different reflections were tested, and the excellent agreement obtained between $I_{\text{obs.}}^{\dagger}$ and $I_{\text{calc.}}^{\dagger}$ as seen from Tables IV to VIII inclusive leaves little doubt as to the reliability of the found structure.

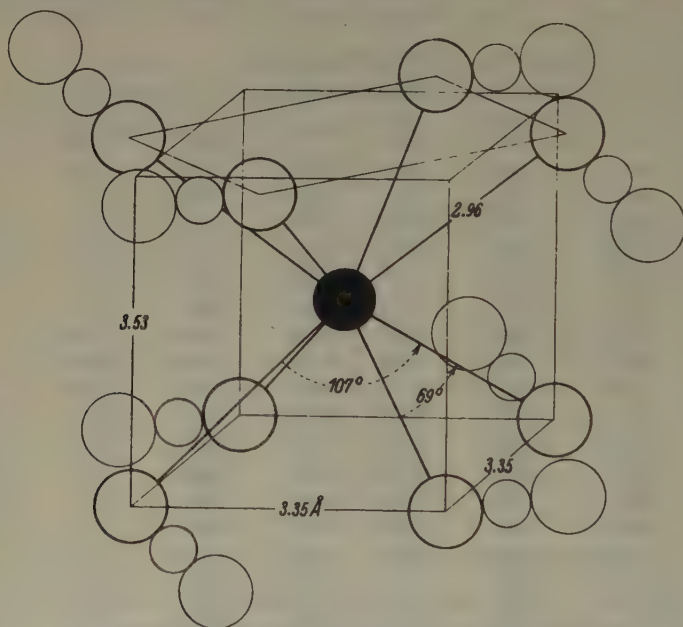


Fig. 2. A perspective drawing of the arrangement of azide ions (○ ○ ○) about a potassium ion (●) in the crystal KN_3 .

The atomic arrangement of ammonium azide can be derived very nicely from the structure of potassium azide in the same manner as Pauling derived the structure of NH_4HF_2 from that of KHF_2 . The nature of this distortion is best understood by describing the transition from the structure of the potassium salt to that of the ammonium salt. In KN_3 each potassium ion is surrounded equidistantly by eight terminal

nitrogens (N^-) at the corners of a twisted cube (see Figure 2). Inasmuch as the K^+ ion is effectively spherical, there is little reason to expect any four of the eight nitrogens surrounding the cation to form even an approximately regular tetrahedron. If, however, the potassium ion is replaced by an ammonium ion, which no doubt does possess tetrahedral

symmetry, one would expect four (N^-) to form hydrogen bonds with the ammonium. This requirement can be met quite easily. From the bond angles labeled in Figure 2, it is seen that there are two pairs of nitrogens in an N_3 layer (see Figures 3 and 4) each of which forms an angle of 106.5° with the potassium ion. Thus it takes hardly any distortion to form two imino bonds at the tetrahedral angle. The remaining two tetrahedral bonds (i. e., approximately tetrahedral bonds) can be readily formed only if the next layer

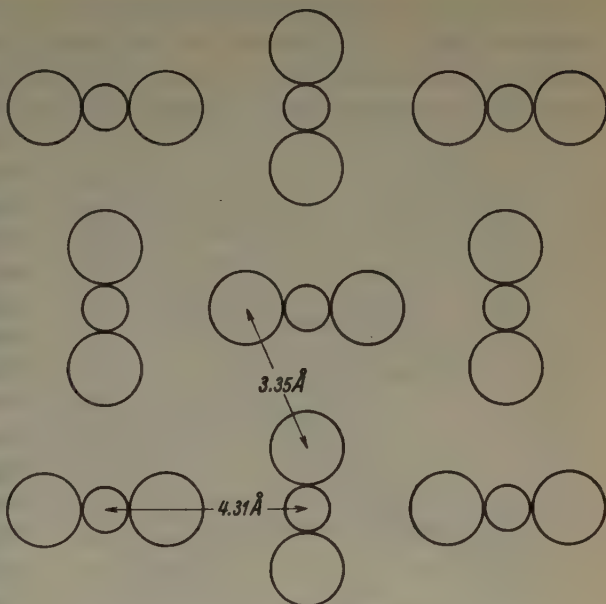


Fig. 3. The layer arrangement of azide ions in potassium azide.

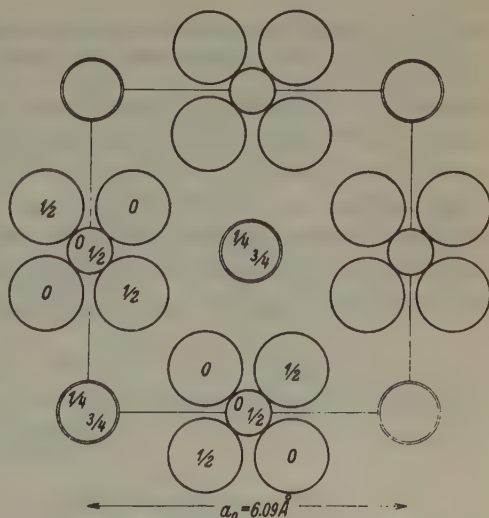


Fig. 4. A basal projection of the unit prism of KN_3 ; single circles represent N and double circles K .

of azide ions is arranged like the one below so that the new identity distance along the c -direction has the value $c_0/2 = 3.53 \text{ \AA} \approx 3.80 \text{ \AA}$. By this rearrangement eight terminal nitrogens of eight N_3^- ions are made to lie at the corners of a right square prism. Now by bringing

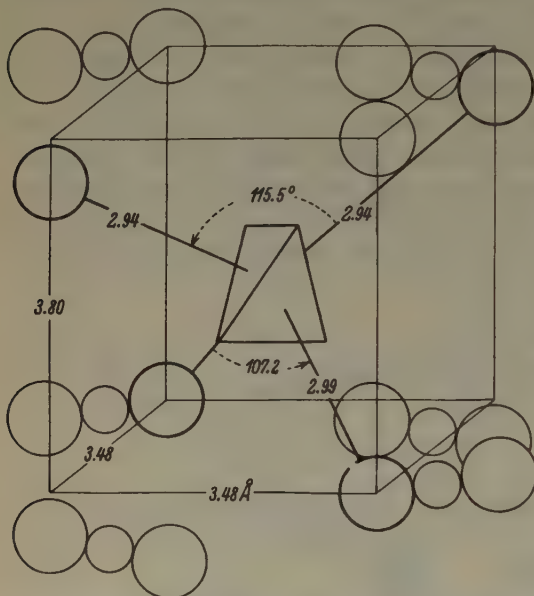


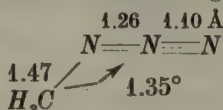
Fig. 5. The atomic arrangement about an ammonium ion in NH_4N_3 . The circles represent azide nitrogens.

four of these nitrogens closer to the ammonium than the remaining four in such a way as to produce orthorhombic symmetry, one obtains the NH_4HF_2 -type structure for ammonium azide (see Figure 5). Figures 6 and 7 represent two projections of the structure of NH_4N_3 . On inspection it is seen that there are two sets of non-equivalent nitrogens; namely $(N^+)_{\text{I}}$, $(N^+)_{\text{II}}$ and $(N^-)_{\text{I}}$, $(N^-)_{\text{II}}$. Hence two independent values for the

separation of adjacent nitrogens in the azide ion can be calculated: $wa_0 = 1.170 \pm 0.018 \text{ \AA}$ and $(u^2b_0^2 + v^2c_0^2)^{1/2} = 1.161 \pm 0.025 \text{ \AA}$. These values give a mean of $1.166 \pm 0.021 \text{ \AA}$ in good agreement with the older and less accurate value $1.16 \pm 0.08 \text{ \AA}$ ¹. It is also interesting to compare the dimensions of the azide group in methyl azide, CH_3N_3 ² and in cyanuric triazide $(CNN_3)_3$ ³ with those of the azide ion. For CH_3N_3 it was found that the two resonating structures



gave a good representation of the azide group



- 1) Loc. cit. 2) Brockway, L. O., and Pauling, L., Nat. Ac. Sc. 19 (1933) 860.
3) Knaggs, I. E., Proc. Roy. Soc. London (A) 150 (1935) 576.

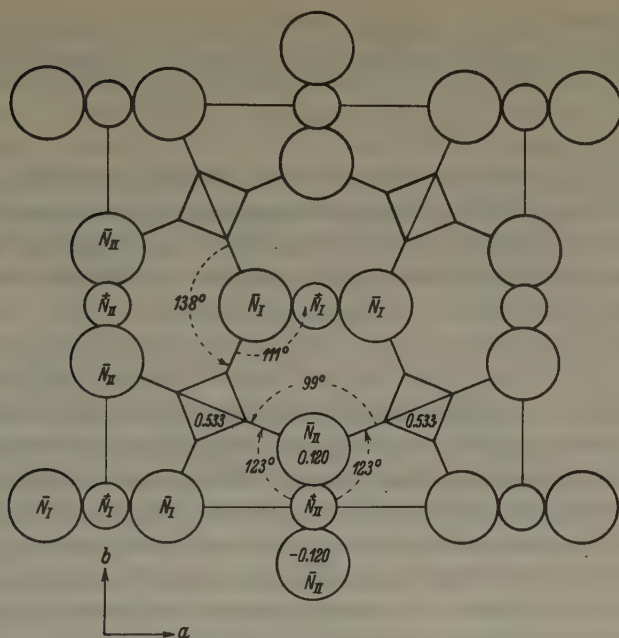


Fig. 6. A *c*-face projection of the structure of ammonium azide. Circles represent azide nitrogens; tetrahedra, ammoniums.

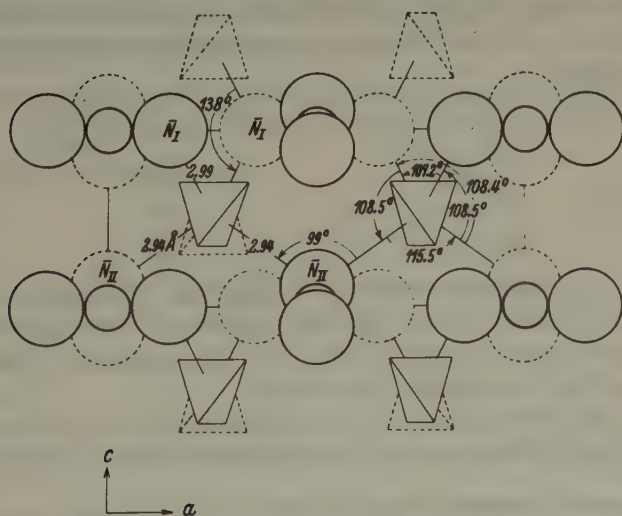
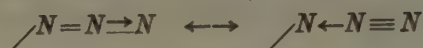
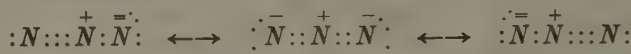


Fig. 7. A *b*-face view of the unit cell of NH_4N_3 . Circles represent azide nitrogens; tetrahedra, ammoniums.

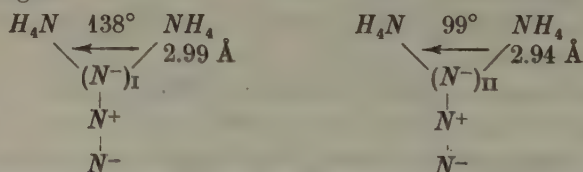
The same conclusion with respect to the N_3 group was drawn from the recent and very excellent structure determination of cyanuric triazide, namely



with the $N=N$ separation equal to $1.26 \pm 0.025 \text{ \AA}$ and that of $N \equiv N$ equal to $1.11 \pm 0.022 \text{ \AA}$. On comparing these consistent data on the nitrogen-nitrogen interatomic distances in the azide group with the $N-N$ separation in the azide ion, one is lead to infer that resonance between the structures



comes into play. It is this resonance between the three structures that accounts for the center of symmetry of the N_3^- ion. To what extent the nitrogens are ionic is difficult to say. This much may be said qualitatively in support of the ionic (or partly ionic) nature of the N_3^- ion in NH_4N_3 : (1) a number of reflections of class IV such as (0 4 1), (0 6 0) and others give better agreement with the observed intensity data for the ionic structure than for a neutral structure, and (2) the close agreement in general between calculated intensities and those found experimentally is in favor of the postulated configuration. Furthermore the formation of hydrogen bonds between a terminal nitrogen³) and two ammoniums lends support to the partly ionic nature of the end-nitrogens in the N_3^- ion. The two non-equivalent nitrogens make the following angles



with their two respective ammonium neighbors. It is seen from the projections in Figures 6 and 7 that the three bonds formed by $(N^-)_I$ are coplanar while those formed by $(N^-)_{II}$ lie very nearly in a plane, the sum of the three bond angles being 344.5° .

There are four equivalent ammoniums in the unit of structure. Each ammonium nitrogen is bridged tetrahedrally (107° , 108.5° , 108.5° ,

3) It would be interesting to know if in NH_4N_3 due to the presence of hydrogen bonds the azide ion is slightly stretched as referred to the N_3^- ion in KN_3 . A careful redetermination of the single parameter for KN_3 is now being carried out by the author.

108.4°, 108.4°, 115.5°) by hydrogen bonds to four nitrogens of four N_3^- ions: two $(N^-)_I$ at a distance of 2.994 ± 0.026 Å and two $(N^-)_{II}$ at 2.942 ± 0.028 Å. The $K-N$ distance in KN_3 is 2.96 Å and therefore lies between the $N-H-N$ values for NH_4N_3 . This may mean that the larger effective radius of NH_4^+ (1.50 Å) as compared to the ionic radius of K^+ (1.33 Å) is offset by the tendency of nitrogen to bond to the ammonium hydrogen. In comparing the $N-H-F$ bonds (2.75 ± 0.06 and 2.77 ± 0.06 Å) in NH_4HF_2 with the corresponding $N-H-N$ distances (2.94 ± 0.03 and 2.99 ± 0.03) in NH_4N_3 , one finds an increase of about 7.4% in the anticipated direction. Presumably the $N-H-N$ bond is partly ionic and partly covalent and in the parlance of Bernal¹⁾2) might be called an imino bond in analogy to the hydroxyl bond.

In connection with the work on ammonium azide it is interesting to point out that both ammonium metaborate NH_4BO_2 and ammonium cyanate NH_4NCO would be expected to have structures similar to that of NH_4N_3 . In the case of ammonium cyanate it may well be that the more electronegative character of oxygen may effect a random distribution of N and O with respect to the orientation of the linear NCO group; in $KNCO$ presumably there exists such a randomness. Another interesting salt belonging to this category is ammonium thiocyanate NH_4NCS which affords an excellent case for finding out if sulfur exhibits any appreciable tendency to form $S-H-N$ bonds.

The author wishes to thank Professor Pauling for the interest he has shown this work.

1) Bernal, J. D., and Megaw, H. D., Proc. Roy. Soc. London (A) 151 (1935) 384. 2) Pauling, Linus, J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 94.

Received 16 March 1936.

Structure of Silver Uranyl Acetate.

By I. Fankuchen, Schweinburg Fellow, University of Manchester.

Silver uranyl acetate, $AgUO_2(C_2H_3O_2)_3 \cdot ? H_2O$ is one of a series of tetragonal uranyl acetates, the others being the corresponding potassium, ammonium and rubidium double salts. Its axial ratio is 1.5385¹). It was thought advisable for several reasons to start a study of these tetragonal structures with that of silver uranyl acetate. Good single crystals of fair size can be obtained and though it is light sensitive, turning black with exposure, it appears to be quite stable. The high atomic number of silver made it seem probable that on the basis of X-ray measurements, the silver as well as the uranium could be accurately located. It was then hoped that, using packing considerations, the positions of the uranyl oxygens and of the acetate groups could be uniquely determined.

The X-ray data consisted of a series of 15° oscillation films taken about the *a* and *c* axes. Only spots on the equators of the appropriate films were used in determining the intensities of the *h**k*0 and *h*0*l* reflections. The intensities were estimated to a relative scale which is roughly quantitative. A scale of relative intensities was obtained by taking several X-ray films with the same crystal setting but different exposure lengths. This proved quite satisfactory for all but the strongest reflections.

By dividing these estimated intensities by Φ , where $\Phi = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$, a series of values proportional to the absolute F^2 's was obtained. The square roots of these numbers constitute a series proportional to the absolute F 's. A very rough empirical correction for absorption was also made. It is recognized that, inasmuch as these F 's are based on intensity estimates, they cannot be very exact. However, in the subsequent analysis a very large number of reflections were used and when this is the case, accurately measured F 's are not essential.

In the interpretation of the X-ray data, the double Fourier method, including the Patterson F^2 series²), was used. A tremendous saving of time and labor in doing the computations was made by using the method of Beevers and Lipson³) supplemented by the use of strips, on which a paper by Beevers and Lipson is to appear shortly. Inasmuch as by using this technique, a complete Fourier synthesis can be done in one day, it was used very freely as a method of successive approximations.

1) Wertheim, J. prakt. Chem. 29 (1843) 207—231.

2) Patterson, Z. Kristallogr. (A) 90 (1935) 517—542.

3) Beevers and Lipson, Philos. Mag. (7) 17, 855 (April 1934).

The a and c lattice dimensions were first determined roughly by the separation of the layer lines in the films with these axes as the axes of oscillation. A film using the powder method proved to be far too complicated to permit of its use for the accurate determination of the lattice constants. However, measurements on high order reflections in the oscillation films permitted sufficiently accurate determinations to be made. This gave as the lattice constants

$$a = 12.98 \text{ \AA}$$

$$c = 28.10 \text{ \AA}.$$

This corresponds to an X-ray axial ratio of 2.17 as compared with the previously reported crystallographic axial ratio of 2.180 ($1.538/\sqrt{2}$). As no specific gravity measurements could be found in the literature, a very rough determination was made. The specific gravity is 3.1, which give 16 molecules to the unit cell. The computed X-ray specific gravity is 3.08.

No reflections for which Σh is odd were found. The lattice is therefore body centered. Of the $hk0$ reflections only those occur for which h and k are both even. Glide planes perpendicular to the c axis are therefore present whose glides are $a/2$ and $b/2$. Of the $00l$ reflections, only those were found for which l is divisible by four. Four-fold screw axes exist therefore parallel to the c axis. Reference to the International Tables For The Determination Of Crystal Structure points to $I4_1/a$ (C_{4h}^6) as the space group. The choice is further supported by the absence of any pyroelectric effect.

Wyckoff's¹⁾ choice of co-ordinate axes was used rather than that of the International Table's as he puts the origin at a center of symmetry. The structure factors are therefore real.

An F^2 synthesis of the $hk0$ reflections was first made, fig. 1. The shaded areas are slightly negative. The peaks in this type of projection do not represent centers of high electron

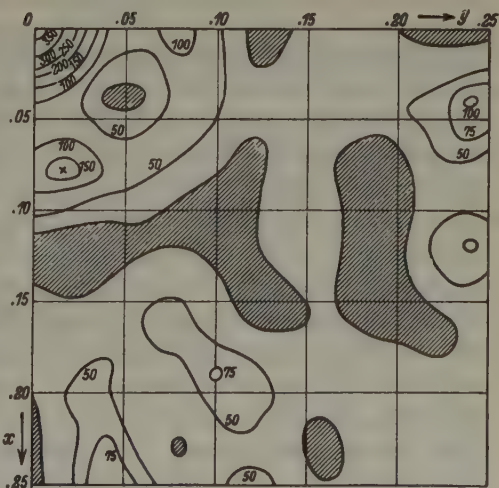


Fig. 1. Synthesis of $hk0$ reflections.

1) Wyckoff, Analytical Expression of the theory of space groups.

density but are the ends of vectors from the origin which represent interatomic distances. The height of a peak is proportional to the product of the atomic numbers of the atoms which the vector connects and also to the frequency with which the vector appears. Consequently this type of analysis places emphasis on the effects of the heavy atoms. Inasmuch as uranium is present, one would not expect too reliable a determination of the silver parameters from this projection. The $U-U$ peaks were very easily identifiable. Unfortunately they partly overlap the identity peak (distance of an atom from itself). The four fold arrangement of high peaks around the origin can only be interpreted as being due to vectors between uranium atoms which cluster closely around the four fold screw axis. The uranium atoms are in general positions with parameter values, referred to Wyckoff's choice of axes, of

$$x = .210$$

$$y = .035 \text{ approximately.}$$

The remaining peaks of appreciable height must represent silver-uranium vectors. These are arranged in approximately square array about the point in the projection $x = .22$, $y = .08$. The distance from the silver atom to the four fold screw axis is represented by this vector. The parameter values for the silver are therefore

$$x = .17$$

$$y = .22$$

Judgement on this point was for the time being suspended as a knowledge of the silver parameters was not essential at this stage.

Assuming the uranium parameters to be .210, .035, the uranium contributions to the $hk0$ F 's were then computed. These were in quite good agreement with the observed F 's and permitted the determination of the signs of most of the intense $hk0$ reflections. A Fourier synthesis was then made. The resulting projection had a peak at $x = .210$ and $y = .035$. This in itself is not significant as the method of determining the signs is equivalent to placing a peak there. However another large peak of about one half of the height of the uranium peak appeared on the projection with the co-ordinates $x = .17$, $y = .22$. This is obviously the silver atom, and the parameter values are the same as those suggested by the Patterson synthesis. The contributions of silver atoms to the $hk0$ F 's were now computed and added to the uranium contributions. This brought the observed and computed F 's into much better agreement. In addition to enabling the determination of many more signs, several of those used in the previous projection were reversed. A second Fourier

projection was then made. In it, the uranium and silver atoms were somewhat displaced and better defined. Using the new parameter values, F contributions were again computed, signs redetermined and a final Fourier projection, fig. 2, on the $x y$ plane computed. The parameter values of the uranium and silver atoms as determined from it are

	x	y
uranium	.210	.025
silver	.175	.225

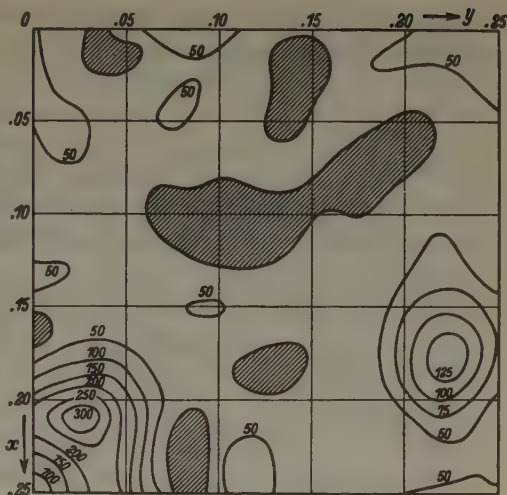


Fig. 2. Fourier projection on $x y$ plane.

The F 's computed from these parameter values are in very good agreement with the observed F 's. Table I gives the observed F 's, the F 's due to the uranums, and the combined F 's due to uranium and silver.

A Patterson F^2 synthesis of the $h0l$ reflections was then computed in order to determine the z parameter of the uranium. The projection did not permit of a unique determination of the z parameter but did suggest several values, the best fitting of which was $z = .18$. F contributions of uranium at $x = .210$, $y = .025$, $z = .18$ were computed and were in fairly good agreement with the observed F 's. A Fourier projection based on those reflections whose signs could be determined was then made. The following criterion was used to determine if the correct z parameter choice had been made. In addition to the uranium peaks appearing at the locations at which they were put, silver peaks also should appear. In addition to being of the proper height, there were certain restrictions on their locations. One of the peaks had to have an x co-ordinate .175, the other .475 ($.25 + .225$). The sum of the z co-ordinates of the two silvers should be .25. The projection did have peaks of about one half the height of the uranium peaks at $x = .175$, $z = .04$ and $x = .475$, $z = .21$. These peaks thus satisfy the criterion and the z parameters of the uranium and silver are therefore known. The F contribution of the silver to the $h0l$ reflections was computed, many signs redetermined and a Fourier projection, Fig. 3 again computed. No change in the location of the peaks

occurred but they were much better defined. The parameters for the uranium and silver are therefore

	x	y	z
Uranium	.210	.025	.18
Silver	.175	.225	.04

Table II gives the observed F 's for the $h0l$ reflections, the F 's due to uranium and those due to the combined effects of the uranium and silver.

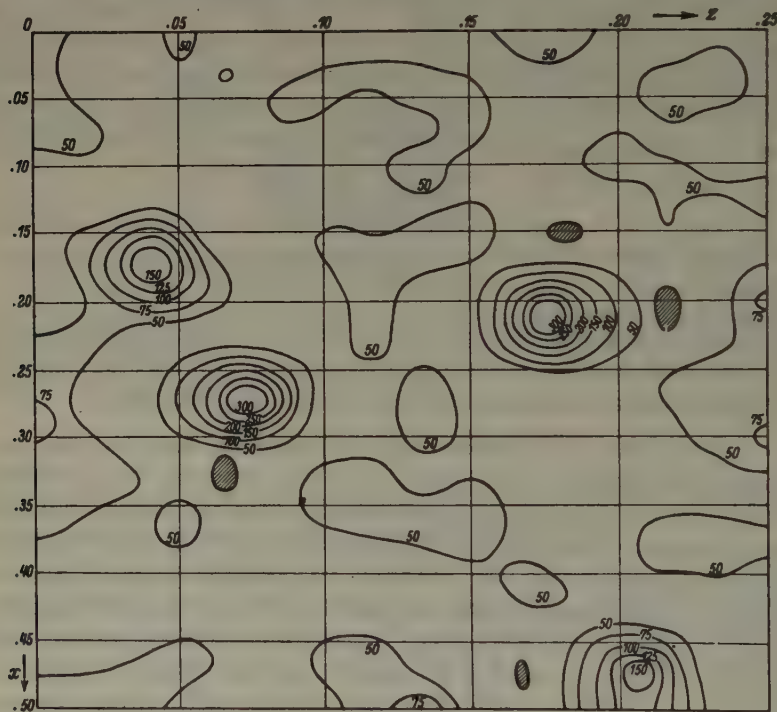


Fig. 3. Fourier projection on xz plane.

The agreement between the observed F 's and the F 's computed for the uranium plus silver for both the $hk0$ and $h0l$ reflections is of the same order of magnitude as the probable error in the F 's. It is therefore useless to attempt to place the remaining atoms on a basis of the X-ray measurements. This is also obvious from the Fourier projections as the backgrounds are fairly uniform. The $hk0$ projection is a projection through 28 Å. U. The part shown, one sixteenth of the unit cell (the rest being obtained from it by the operation of the symmetry elements) contains

three acetate groups and two uranyl oxygens, a total of fourteen light atoms. Obviously no correlation can be hoped for here. The $h0l$ projection is one through 13 Å. U. and the part shown contains six acetate groups and four uranyl oxygens, 28 atoms in all. The diffraction effects of the uranium and silver atoms extend over an appreciable part of the projection. The peaks themselves, with a few exceptions are only a small amount above the background. It would be unwise to attempt to find a complete structure dependent on a correlation with these peaks. It was therefore decided to see if, on the basis of packing considerations, the acetate groups and uranyl oxygens could be approximately located.

A scale model was now made. It was at once obvious that in addition to the necessity of acceptable binding, the four two-fold rotation axes and the sixteen centers of symmetry of the unit cell severely restricted the possible locations of the oxygens and acetate groups. The following relationships between the silver and uranium could be seen in the model.

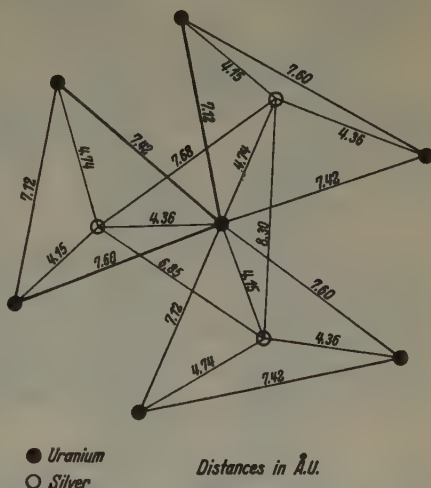
Table I. Observed and Computed F 's ($hk0$).

$hk0$	$F_{\text{obs.}}$	F_U	F_{U+Ag}	$hk0$	$F_{\text{obs.}}$	F_U	F_{U+Ag}
0 2 0	130	+ 152	+ 137	0 12 0	45	- 69	- 58
2 2 0	100	- 135	- 90	2 12 0	80	+ 42	+ 76
0 4 0	130	+ 104	+ 123	12 2 0	65	- 86	- 94
2 4 0	70	- 94	- 94	4 12 0	30	- 12	- 23
4 2 0	130	+ 91	+ 148	12 4 0	20	- 87	- 43
4 4 0	50	+ 64	+ 47	8 10 0	25	+ 4	- 32
0 6 0	30	+ 47	- 04	10 8 0	10	+ 29	- 5
2 6 0	95	- 46	- 82	6 12 0	0	- 12	- 12
6 2 0	40	- 36	- 36	12 6 0	55	- 72	- 80
4 6 0	30	+ 31	+ 42	0 14 0	30	- 74	- 42
6 4 0	20	- 18	+ 28	2 14 0	20	+ 44	+ 44
0 8 0	0	- 8	- 22	14 2 0	55	+ 93	+ 117
2 8 0	45	- 3	- 13	10 10 0	0	0	0
8 2 0	20	- 20	+ 25	8 12 0	0	+ 27	+ 37
6 6 0	40	- 4	- 35	12 8 0	40	- 44	- 34
4 8 0	25	+ 6	- 48	4 14 0	5	- 8	+ 24
8 4 0	0	- 27	- 14	14 4 0	45	+ 94	+ 101
0 10 0	20	- 47	- 47	6 14 0	0	- 24	- 2
6 8 0	10	+ 1	- 8	14 6 0	45	+ 79	+ 101
8 6 0	0	- 26	- 26	10 12 0	10	- 31	- 60
2 10 0	10	+ 27	- 1	12 10 0	35	- 8	- 37
10 2 0	55	+ 62	+ 90	0 16 0	30	- 67	- 76
4 10 0	0	- 9	0	2 16 0	20	+ 37	+ 66
10 4 0	60	+ 65	+ 74	16 2 0	30	- 84	- 84
8 8 0	0	- 14	- 26	8 14 0	10	+ 47	+ 40
6 10 0	30	- 3	- 29	14 8 0	30	+ 50	+ 50
10 6 0	55	+ 54	+ 80				

Table II. Observed and Computed F 's ($h0l$).

$h0l$					$h0l$					$h0l$				
h	l	$F_{\text{obs.}}$	F_U	F_{U+Ag}	h	l	$F_{\text{obs.}}$	F_U	F_{U+Ag}	h	l	$F_{\text{obs.}}$	F_U	F_{U+Ag}
1	1	0	-3	+5	0	16	75	+98	+60	7	17	20	-33	-25
1	3	25	-23	+22	3	15	25	+43	+51	10	8	50	-42	-42
0	4	0	-31	+14	2	16	60	-89	-96	9	13	65	-69	-47
2	0	130	-152	-137	4	14	35	+18	+48	8	16	0	-5	+3
2	2	40	-4	-60	6	10	0	+11	+3	5	21	30	+49	+72
1	5	0	+24	-9	7	7	65	-55	-43	11	1	65	+40	+62
2	4	20	+28	+36	5	13	80	-73	-90	10	10	0	+14	+14
3	1	25	+9	-38	1	17	30	+11	+31	6	20	50	+29	+41
3	3	35	+61	+50	8	0	0	-8	-22	11	3	35	+33	+49
2	6	35	+5	+1	8	2	0	+31	+2	11	5	40	-48	-38
1	7	40	+12	+47	7	9	15	+7	-6	9	15	50	-64	-50
0	8	100	-145	-178	8	4	0	+2	-6	7	19	20	+24	+14
3	5	80	-72	-116	6	12	90	-22	-65	11	7	60	-52	-60
4	0	130	+104	+123	4	16	90	+62	+53	10	12	20	+24	+24
4	2	20	+13	-25	3	17	25	-29	+5	8	18	20	-2	+3
2	8	95	+131	+125	2	18	0	0	+8	11	9	35	-21	-31
1	9	35	-5	-44	5	15	105	-60	-87	12	0	45	-69	-58
4	4	0	-20	-10	8	6	60	-41	-43	10	14	75	-42	-42
3	7	0	-31	+8	7	11	55	-50	-49	9	17	35	+19	+31
4	6	35	-18	-21	1	19	0	-9	-35	7	21	40	-56	-45
5	1	20	-16	+2	6	14	60	-32	-41	11	11	30	-13	-33
3	9	45	+14	+12	8	8	0	+7	+13	12	2	55	+23	+46
2	10	60	+1	+45	9	1	70	-34	-58	12	4	5	+13	+19
1	11	0	+17	+15	9	3	70	-60	-78	8	20	20	+5	+2
5	3	50	-81	-43	8	10	20	-14	+10	12	6	20	-30	-29
5	5	65	+86	+71	7	13	80	+78	+75	10	16	30	+31	+31
4	8	115	-92	-97	4	18	0	-1	+4	12	8	35	+63	+58
0	12	0	+79	+12	0	20	25	-99	-83	11	13	20	+53	+33
3	11	40	-44	-03	3	19	0	+23	-2	9	19	10	-11	-16
2	12	110	-71	-83	5	17	75	+37	+46	12	10	10	-11	-30
6	0	30	-47	+4	9	5	60	+73	+62	13	1	35	-44	-45
5	7	60	+46	+64	2	20	60	+89	+92	11	15	45	+53	+40
6	2	0	-25	-14	6	16	45	-28	-54	10	18	0	+3	+3
4	10	40	-6	+24	9	7	65	+56	+65	13	3	10	-5	-14
1	13	0	-18	-29	8	12	0	-4	+8	13	5	40	+21	+29
6	4	30	+9	+36	1	21	10	+12	+49	12	12	20	-35	-45
5	9	85	-15	-46	9	9	15	+6	+17	9	21	20	+57	+50
6	6	55	+33	+34	7	15	55	+67	+57	13	7	40	+45	+36
3	13	130	+52	+86	10	0	20	+47	+47	13	9	40	+35	+44
2	14	40	-5	+39	10	2	50	-30	-30	10	20	20	-32	-32
4	12	65	+50	+35	4	20	45	-64	-60	14	0	30	+74	+42
1	15	45	-16	-45	10	4	0	-9	-9	13	11	0	-12	-12
7	1	0	+26	+27	3	21	15	-32	-26	11	19	0	-7	-3
6	8	55	+41	+21	0	18	0	+2	0	14	2	25	-11	-18
7	3	95	+80	+93	8	14	75	+42	+68	12	16	30	-47	-54
5	11	35	+58	+46	9	11	75	+36	+58	14	4	15	-14	-31
7	5	95	-89	-100	10	6	65	+40	+40					

Each uranium has three nearest silver neighbors at distances 4.15, 4.36, 4.74 Å. U. The uranium is almost exactly in the plane of the silvers. Each silver has three uraniums around it, the silver being displaced slightly from the plane of the uraniums. Fig. 4 indicates the relationships existing. It is to be remembered that all of the atoms are not in one plane and therefore the diagram is merely schematic and not to scale. This pseudo three fold symmetry is very interesting because it indicates the close relationship of this structure to that of sodium uranyl acetate¹⁾ which has a cubic structure and actual three-fold rotation axes. The uranyl oxygens were therefore placed in the model on each side of the uranium along the pseudo three-fold axis passing through it. A symmetrical shape for the acetate group was assumed, all the atoms being in a plane. Fig. 5 shows the assumed acetate group. The acetate oxygens can only bridge between uranyl oxygens. It was not easy to see just where the methyl groups went so the acetate oxygens were first put in alone. Four large holes occurred in the unit cell along the two-fold rotation axes and it was found that 12 methyl groups could be fitted snugly, into each hole with the methyl groups attached to corresponding pairs of acetate oxygens. It is difficult to see how any other arrangement of the acetate groups could be found. The structure as given is a distorted version of that of the sodium uranyl acetate. Each silver atom has three pairs of acetate oxygens around it, the oxygens bridging between the three uraniums which surround the silver. These form a puckered ring of six oxygens around the silver. Six acetate oxygens from six different acetate groups surround



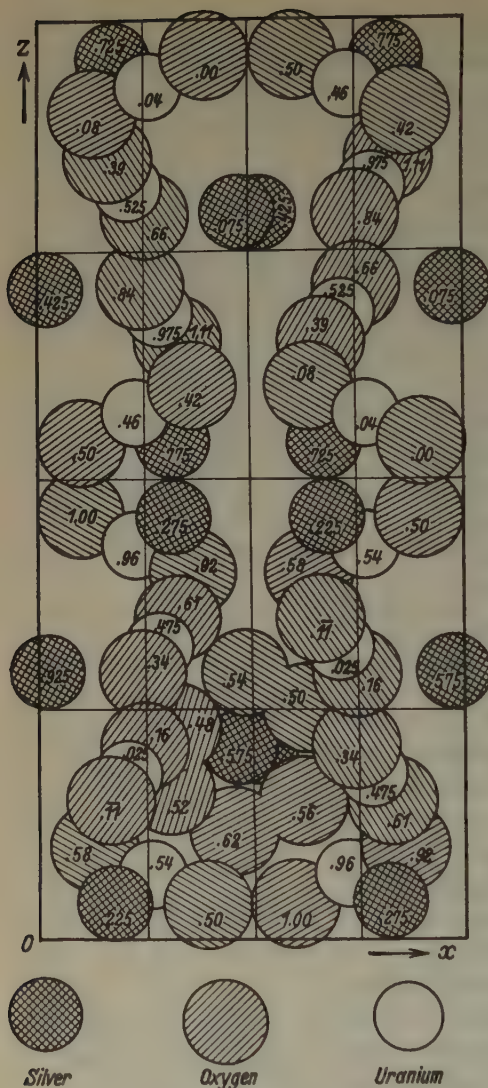


Fig. 6. Total view of structure.

merely confuse the picture. In the following table, the parameter values for the uranium, silver, and uranyl oxygens are given followed by the co-ordinates of the components of the three acetate groups which surround the silver at .475, .575, .21. No co-ordinates are given for the central carbon atom of the acetate groups as it is buried in the group itself.

each uranium. These, with the two uranyl oxygens form a distorted cube of eight oxygens about each uranium. Fig. 6 will perhaps make the proposed structure clearer. It shows the unit cell looking at it along the y axis. The numbers on the atoms are the y co-ordinates. The sixteen uraniums and the sixteen silvers within the unit cell and the uranyl oxygens associated with the uraniums are shown. For this reason some of the uranyl oxygens shown are not in the unit cell and some which are in the unit cell are not shown. The silver atom at .475, .575, .21 has three uraniums at

x	y	z
.29	.475	.32
.79	.475	.18
.275	.54	.07

around it. The three pairs of acetate oxygens, which bridge between these uraniums, and form a ring of six oxygens around the silver, are drawn in. To attempt to show the packing of the carbon and methyl parts of the acetate groups would

	x	y	z
Uranium	.210	.025	.18
Silver	.175	.225	.04
Oxygen 1	.17	.89	.15
Oxygen 2	.25	.16	.21
Oxygen 1	.31	.52	.16
Oxygen 2	.32	.48	.23
Methyl	.27	.33	.19
Oxygen 1	.46	.62	.12
Oxygen 2	.61	.56	.15
Methyl	.50	.44	.17
Oxygen 1	.48	.54	.29
Oxygen 2	.62	.50	.25
Methyl	.48	.38	.28

It must be remembered that the co-ordinates of the light atoms were determined solely on a basis of packing considerations and must be considered as only approximate. However they do give a reasonable picture of the structure of the crystal and do result in an acceptable set of inter-atomic distances.

I wish to thank Prof. Bragg for having granted me the facilities of his laboratories and the Schweinburg Foundation for the grant which made possible this work.

Received 20 March 1936.

Die Kristallstruktur von Tiefquarz SiO_2 und Aluminiumorthoarsenat AlAsO_4 .

Von F. Machatschki in Tübingen.

Inhalt. Die Atomkoordinaten für Tiefquarz und für den »Polyquarz« AlAsO_4 wurden innerhalb enger Fehlergrenzen bestimmt.

I. Tiefquarz.

In den Fortschritten der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie¹⁾ habe ich kurz die Endergebnisse meiner Untersuchung über die Einzelheiten der Struktur des Tiefquarzes gebracht. Es war dies eine notwendige Vorarbeit für die nähere Bestimmung der Struktur des Aluminiumorthophosphates und Aluminiumorthoarsenates, welche Verbindungen als »Polyquarze« mit verdoppelter Hauptachse und gesetzmäßiger Verteilung der Al^{+3} - und As^{+5} - (bzw. P^{+5} -) Ionen über die Positionen der Si^{+4} -Ionen im Tiefquarz aufzufassen sind²⁾ ³⁾. Da in der Elementarzelle des letzteren nur 3 Siliciumpositionen vorhanden sind, bedingt der genannte gesetzmäßige Ersatz eine Verdopplung des Elementarkörperinhaltes, welche sich in einer Verdopplung der c -Achse äußert, wie dies aus einer Anzahl schwacher Zusatzinterferenzen in den Röntgendiagrammen zu erkennen ist.

Eine Neubearbeitung der Struktur des Tiefquarzes war notwendig, weil die bisher darüber vorliegenden Angaben stark auseinandergehen, weil ferner die am weitestgehenden durchgearbeitete Untersuchung von R. E. Gibbs⁴⁾ noch zwei Möglichkeiten offenläßt und schließlich weil eine weitere Unklarheit durch eine offenbar irrige Auslegung der etwas undurchsichtigen Strukturbeschreibung von R. E. Gibbs im Strukturbericht I (Seite 201) entstanden ist.

Es kann vorausgeschickt werden, daß sich meine Ergebnisse am meisten der einen der von R. E. Gibbs offengelassenen Möglichkeiten nähern, was vorauszusehen war, da dessen Angaben wenigstens teilweise auf einer Anzahl von relativen Intensitätsmessungen beruhen:

Raumgruppe D_3^4 (bzw. die enantiomorphe Raumgruppe D_3^6).

Punktlagen (D_3^4):

3Si in $u00$, $\bar{u}\bar{u}\frac{1}{3}$, $0u\frac{2}{3}$

6O in xyz

$y - x, \bar{x}, z + \frac{1}{3}$	$\bar{y}, x - y, z + \frac{2}{3}$
$x - y, \bar{y}, \bar{z}$	$y, x, \frac{2}{3} - z$
	$\bar{x}, y - x, \frac{1}{3} - z.$

1) Bericht über die Tübinger Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im September 1935; Fortschr. Min. Krist. Petr. **20** (1936) 45.

2) Huttenlocher, H. F., Z. Kristallogr. **90** (1935) 508—516.

3) Machatschki, F., Z. Kristallogr. **90** (1935) 314—321.

4) Gibbs, Reginald E., Proc. Roy. Soc. London (A) **110** (1926) 443—455.

Von den beiden, aus den Strukturdaten von R. E. Gibbs zu berechnenden Sätzen von Koordinaten sei der eine angeführt:

$$\begin{array}{cccc} u & x & y & z \\ 0,46 = 166^\circ & 0,44 = 158^\circ & 0,28 = 101^\circ & 0,11 = 40^\circ. \end{array}$$

Ich selbst fand:

$$\begin{array}{cccc} u & x & y & z \\ 0,469 = 169 \pm 1^\circ & 0,403 = 145 \pm 2^\circ & 0,253 = 91 \pm 2^\circ & 0,122 = 44 \pm 2^\circ. \end{array}$$

Ich hätte es bei dem eingangs erwähnten kurzen Bericht bewenden lassen können, wenn nicht inzwischen eine Arbeit von Pei-Hsiu Wei¹⁾ über die Struktur des Tiefquarzes erschienen wäre. Dieser Autor kam durch Auswertung von Schwenkaufnahmen zum grundsätzlich selben Ergebnis wie ich. An Koordinatenwerten gibt er an:

$$\begin{array}{cccc} u & x & y & z \\ 167,5 \pm 1,5^\circ & 150 \pm 5^\circ & 100 \pm 5^\circ & 40 \pm 5^\circ. \end{array}$$

Meine Werte liegen nur für y außerhalb der von P.-H. Wei angegebenen, weiten Fehlergrenzen, und diese Abweichung soll nun besprochen werden.

Unter den zahlreichen Koordinatensätzen, die ich durchgearbeitet hatte, befand sich auch einer, der den Mittelwerten von P.-H. Wei fast genau entsprach. Ich mußte ihn aber auf Grund der Intensitätsberechnungen verwerfen und dies besonders unter Benutzung von Pulverdiagrammen, in welchen sich die Intensitäten ja überhaupt besser vergleichen lassen als in Schwenkaufnahmen, die natürlich in anderer Beziehung wertvollste Dienste leisten. Es handelte sich dabei um den Koordinatensatz: $u = 169^\circ$, $x = 151^\circ$, $y = 101^\circ$, $z = 40^\circ$. Mit diesem Koordinatensatz berechnete sich die Intensität von $(11\bar{2}1)$ zu hoch; diese Interferenz ist sowohl in Pulveraufnahmen wie in Drehkristallaufnahmen eine der schwächsten bei kleinen Glanzwinkeln; man mußte also einen Koordinatensatz finden, der die berechnete Intensität von $(11\bar{2}1)$ verhältnismäßig herabsetzt, ohne dabei das Intensitätsverhältnis anderer benachbarter schwacher Interferenzen zu stören. Ich bringe in nachstehender Übersicht die in Frage kommenden Interferenzen nach steigender beobachteter Intensität geordnet und daneben die Änderung ihrer Intensität bei Zunahme der Koordinatenwerte in dem in Frage kommenden Bereich dem Vorzeichen und dem Grade nach²⁾:

1) Wei, Pei-Hsiu, Z. Kristallogr. **92** (1935) 355—362.

2) Die Einklammerung soll bedeuten, daß die Intensitätsänderung im ange deuteten Sinn nur sehr geringfügig ist.

Tabelle I.

	Beob. Int.	$u +$	$x +$	$y +$	$z +$
1121	ss—	—	+	+++	—
2021}	ss+	+++	++	(+)	(—)
2021}					
2020	s—	+	(—)	++	=
2022}	s	—	(—)	+	(—)
2022}					

Aus der Tabelle geht hervor, wie die Koordinatenwerte abzuändern sind, um im Rahmen der durch die übrigen Reflexe gegebenen Grenzen die Intensitäten dieser benachbarten schwachen Reflexe in das richtige Verhältnis zu bringen. Zur Erläuterung diene folgende Tabelle, in der für die genannten Reflexe die mit verschiedenen Koordinatensätzen berechneten Intensitäten zusammengestellt sind. Sie beziehen sich auf eine Pulveraufnahme mit Eisenstrahlung:

1. Berechnete Intensitäten mit dem Koordinatensatz von P.-H. Wei.
2. Berechnete Intensitäten mit $u = 169^\circ$, $x = 151^\circ$, $y = 101^\circ$, $z = 40^\circ$.
3. Berechnete Intensitäten mit $u = 167\frac{1}{2}^\circ$, $x = 150^\circ$, $y = 100^\circ$, $z = 43^\circ$.
4. Berechnete Intensitäten mit dem von mir endgültig angenommenen Koordinatensatz.

Tabelle II.

	Beob. Int.	Berechnete Intensitäten			
		1	2	3	4
1121	ss—	12,5	11,8	11,1	6,8
2021}	ss+	6,8	10,2	8	7,0
2021}		3,4		3	
2020	s—	17,9	20	20	11,8
2022}	s	5,1	18,3	4,4	17
2022}		13,2		12,6	
				4,3	19,3
				2,0	13,6

Unter Berücksichtigung all dieser Umstände kam ich schließlich zu dem oben genannten Koordinatensatz, der (4.) die berechneten Intensitäten am besten in das richtige Verhältnis zu den beobachteten bringt.

In der großen Tabelle (III) nun bringe ich den Intensitätsvergleich für alle Linien einer Pulveraufnahme mit Kupferstrahlung und für eine Schwenkaufnahme. In der Tabelle sind angeführt:

1. Indizes. — 2. Beobachtete Intensitäten in der Pulveraufnahme. — 3. Mit dem Koordinatensatz $u = 169^\circ$, $x = 145^\circ$, $y = 91^\circ$, $z = 44^\circ$ berechnete Intensitäten. — 4. Beobachtete Intensitäten in Schwenkaufnahmen. — 5. Zugehörige $|F|$ -Werte, ebenfalls berechnet mit meinem endgültigen Koordinatensatz.

Tabelle III.

Intensitäten von Tiefquarz in Pulver- und Schwenkaufnahmen.

1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.
1010	s+	28	stst-	13,3	2242	~0	sss	2,0	
1011	statst	82	stst	25,0	3033	sss ?	2	ss	9,3
1011		161	stat	37,2	3033	~0	sss	0,2	
1120	s	24	s+	17,1	3142	7	24	st-	10,5
1012	s+	23	s+	17,2	3142	17	17	st	17,2
1012		3	s-	6,8	4040	sss+	6	s+	14,7
1121	ss	9	s-	8,0	1015	3			
2020	s-	16	s	15,3	1015	s-	12		
2021	ss+	7	s	10,2	4041	diff.	10	25	st
2021		6	s-	9,8	4041	~0	sss	1,1	22,1
1122	st+	76	stat	26,1	2134	18	18		
0003	—	3	—		2134	0,5			
2022	s+	3	s-	7,4	2243	ss	12	st-	14,0
2022		16	st	17,9	4042	2		ss	7,3
1013	~0	28	sss	0,8	4042	3		s	9,1
1013	9		s+	13,6	1125	s	9	21	
2130	sss-	3	ss	5,4	3143	3		ss	6,6
2131	st	31	stat	18,8	3143	4		s	8,1
2131		31	stst	18,9	3034	2			
1123	ss	11	s	15,6	3034	ss	3	14	
3030	sss	4	ss+	10,1	3250	9		s	11,8
2132	10		s	11,5	2025	~0			
2132		24	st	18,4	2025	0,3	21	—	1,7
2023	stat	42	stat	34,1	3251	s	0,2		
2023		10	st	17,0	3251	20		s+	17,4
3031	~0		sss	3	4150	1		sss	4,2
3031	23		st+	25,3	3252	12		s	12,7
1014	ss	12			3252	2		sss	4,6
1014		3	15		4043	st	8	52	s
3032	s	16	st	22,3	4043	diff.	8		s-
3032		8	st	15,1	4151	18		s+	15,3
2240	ss	16	st	22,2	4151	3		ss	6,2
2133	s	17	st	16,4	2244	sss	6		
2133		7	s+	10,3	0006	3			
2241	st-	7	s	10,6	2135	s	2	24	
1124		21	51		2135	19			
3140	diff.	23	st	19,1	3144	9			
3141	s-	7	s	11,2	3144	6		15	
3141		13	st-	14,7	1016	4			
2024	sss	3			1016	s-	~0	19	
2024		~0	3		4152	diff.	5		s
					4152	10		s	10,1

Aus Schwenkaufnahmen allein ließe sich zwischen dem Strukturvorschlag von P.-H. Wei und dem meinen kaum eine Entscheidung treffen.

Zum Schlusse sei noch in einer Tabelle ein Vergleich zwischen den aus meinem Strukturvorschlag berechneten und den von R. E. Gibbs ionometrisch ermittelten Intensitäten gegeben. Verglichen werden wiederum die $|F|$ -Werte unter Berücksichtigung des Umstandes, daß sich die gemessenen Werte auf Palladiumstrahlung beziehen. Die berechneten Intensitäten sind so umgerechnet, daß für 1011 beobachteter und berechneter Wert gleich werden:

Tabelle IV.

Quarz; berechnete Intensitäten (2.), verglichen mit den von R. E. Gibbs ionometrisch gemessenen (1.) Intensitäten.

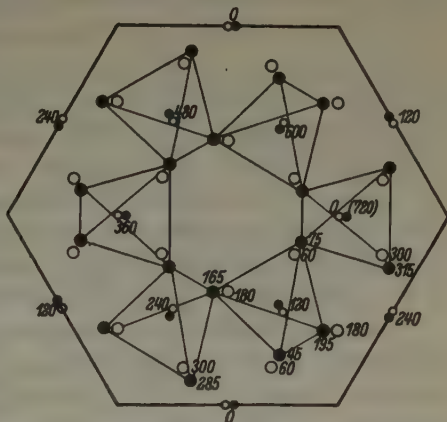
	1.	2.		1.	2.
1010	7,3	6,1	3032	4,7	5,5
2020	5,0	5,0	3032	3,8	3,2
3030	2,5	2,7	5052	st	4,1
4011	10,0	10,0	5052	s	0,5
1011	13,0	15,2	1013	0 ¹⁾	0,2
2021	4,1	3,3	1013	3,8	3,9
2021	2,6	2,9	2023	6,5	8,8
3031	0 ¹⁾	0,7	2023	4,6	4,4
3031	6,1	6,6	3033	2,0	1,9
4012	4,9	6,0	3033	1,1	0,5
1012	3,5	2,4	1120	5,7	6,0
2022	3,5	2,1	2210	4,1	5,3
2022	5,5	5,1	0003	3,0	2,6 ²⁾
			0006	3,0	2,9
			0009	2,5	2,5

Die in den Tabellen gebrachten Intensitätsvergleiche sowie weitere Unterlagen (Drehkristallaufnahmen mit Kupfer- und Molybdänstrahlung, Laueaufnahmen), auf deren nähere Anführung ich hier verzichten kann, sprechen mit Sicherheit dafür, daß die von mir angegebenen Koordinatenwerte innerhalb der Fehlergrenzen richtig sind. Es wäre nur noch anzuführen, daß mit den Koordinatenwerten $u = 169^\circ$, $x = 144^\circ$, $y = 92^\circ$ und $z = 45^\circ$ sämtliche Abstände $Si-O$ gleich $1,605 \text{ \AA}$ werden, während die Kantenlängen der $Si-O$ -Tetraeder zwischen $2,55$ und $2,69 \text{ \AA}$ schwanken; der Winkel zwischen zwei $Si-O$ -Bindungen bei O beträgt dann $143\frac{1}{2}^\circ$.

1) In den Schwenkaufnahmen sehr schwach erkennbar.

2) Mit $z = 43\frac{1}{2}^\circ$ statt 44° berechnet sich das Intensitätsverhältnis 0003:0006:0009 zu $2,8:2,8:2,5$; mit $z = 40^\circ$ aber zu $3,8:2,0:2,8$; ersteres Verhältnis entspricht dem von Gibbs gemessenen am besten, letzteres sehr schlecht.

Fig. 1 erläutert die nahen Beziehungen zwischen Hoch- und Tiefquarz; ersterer ist nach dem Strukturvorschlag von R. W. G. Wyckoff¹⁾ dargestellt. Die einem Teil der Atomschwerpunkte in der Projektion beigesetzten Zahlen kennzeichnen die Höhenlage in bezug auf die Hauptachse, ausgedrückt in Phasenwinkeln; dargestellt ist eine über zwei Elementarkörper sich erstreckende Doppelschraube von SiO_4 -Tetraedern; selbstverständlich entspricht einem Si-Atom in Höhe 600° auch ein solches in Höhe 240° usw.



lich, weil sie zeigt, daß bei größeren Wertigkeitsunterschieden beim Vorliegen einfach stöchiometrischer Verhältnisse eine gesetzmäßige Kationenverteilung selbst bei praktisch gleicher Raumbeanspruchung im Sinne der Entstehung einer Überstruktur erreicht wird; diese Beobachtung, die in Pulverdiagrammen nur durch die Beachtung ganz schwacher Zusatzinterferenzen zu machen ist, steht in einem gewissen Gegensatz zu einigen in letzter Zeit von anderen Autoren gemachten Angaben, nach welchen sich in analogen Fällen die Kationen regellos verteilen würden; ich denke dabei besonders an die Steinsalzstrukturen von $LiFeO_2$ u. Li_2TiO_3 ; ich halte derartige Bildungen für bei gewöhnlicher Temperatur höchstens bedingt stabile Mischkristalle.

Eingehendere Intensitätsberechnungen zeigten später, daß die Koordinatenwerte des Tiefquarzes nicht genau auf das Aluminiumorthoarsenat übertragen werden können. Das Intensitätsverhältnis zwischen einzelnen Pulverdiagrammlinien erfordert gewisse geringfügige Abänderungen. So ergibt z. B. die unmittelbare Übertragung der Tiefquarzkoordinaten für die ziemlich schwache Interferenz (2240) eine etwas höhere berechnete Intensität als für die nahe benachbarte, viel kräftigere Linie (1014 + 1014); solche Abweichungen erforderten kleine Korrekturen an den Koordinatenwerten; deshalb sollen für $AlAsO_4$ die Strukturdaten besonders angegeben werden, wenn sie auch in nicht so engen Fehlergrenzen wie beim Tiefquarz gehalten werden können; sind doch hier 8 Freiheitsgrade zu ermitteln. Die endgültigen Strukturdaten für $AlAsO_4$ sind:

$$a = 5,03 \text{ \AA}, c = 11,22 \text{ \AA}, c/a = 2,23 \text{ ber. Dichte } 3,34.$$

Drei $AlAsO_4$ in der Elementarzelle.

Raumgruppe D_3^4 (oder die enantiomorphe Raumgruppe D_3^6).

Atomlagen (D_3^6):

3 Al in $u00$	$0u\frac{1}{2}$	$\bar{u}\bar{u}\frac{1}{2}$ mit $u = 164 \pm 3^\circ$.
3 As in $u'0\frac{1}{2}$	$0u'\frac{1}{2}$	$\bar{u}'\bar{u}'\frac{1}{2}$ mit $u' = 164 \pm 2^\circ$.
6 O _I in xyz	$y - x, \bar{x}, z + \frac{1}{2}$	$\bar{y}, x - y, z + \frac{1}{2}$;
	$x - y, \bar{y}, \bar{z}$	$\bar{x}, y - x, \frac{1}{2} - z$.
	mit $x = 146 \pm 3^\circ, y = 99 \pm 3^\circ, z = 24 \pm 3^\circ$.	
6 O _{II} ebenso mit $x' = 146 \pm 3^\circ$	$y' = 99 \pm 3^\circ$	$z' = 204 \pm 3^\circ$.

Wie die nachstehende Tabelle (V) zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen den geschätzten und den mit obigen Strukturdaten berechneten Intensitäten eine sehr befriedigende. In der Kolonne: Berechn. Intens. 1 wurden der Berechnung die Koordinatenwerte: $u = u' = 164^\circ, x = x' = 146^\circ, y = y' = 99^\circ, z = 24^\circ, z' = 204^\circ$ zugrunde gelegt; in der Kolonne: Berechn. Intens. 2 dagegen die Koordinatenwerte: $u = u' = 166^\circ, x = x' = 145^\circ, y = y' = 100^\circ, z = 25^\circ, z' = 205^\circ$. Die Daten zeigen, daß die geschätzten Intensitäten eine Entscheidung zwischen den

Tabelle V. Berechnete und geschätzte Intensitäten für AlAsO_4
(Pulveraufnahme, mit Kupferstrahlung).

$\sin^2 \theta$ ber.	Ind.	Intensität			$\sin^2 \theta$ ber.	Ind.	Intensität		
		ber. 1.	ber. 2.	gesch.			ber. 1.	ber. 2.	gesch.
0,0493	α 1010	55	58	s	0,3790	β 2134 (21)	(21)		
0,0567	α 1011 49}	67	47			β 2026 (24)	(45)	(21)	(45) ss
	α 1011 18}	67	20	s+	0,3833	α 2025 3}	4	2	3 —
0,0644	β 1012 (39) (127)	(40)	(120)	st		α 2025 1}	1		
	β 1012 (88)	(80)			0,4119	α 1017 7}		7	
0,0670	α 0003	22	22	?		α 1017 3}		3	
0,0790	α 1012 156}	508	168		0,4123	α 2133 4}	60	3	52 ^s diff.
	α 1012 352}	508	340	statstat		α 2133 4}		3	
0,1163	α 1013 3,5}	7	4		0,4157	α 1126 42}		36	
	α 1013 3,5}	4	8	?	0,4280	β 1018 (8)	(8)	(8)	sss
0,1206	β 1120 (11)	(11)	(11)	sss		β 2135 (4)	(12)	(4)	(12) sss
0,1355	β 1014 (16)	(15)	(15)	sss	0,4440	α 3030 0,5		1	—
0,1480	α 1120 46	46	46	s	0,4514	α 3031 9}	9	9	
0,1554	α 1121 23	23	24	ss		α 3031 ~0}	9	~0	9 sss
0,1608	β 2020 (18)	(18)	(18)	sss	0,4590	β 3034 (10)	(11)		
0,1683	α 1014 66}	66	62		0,4643	α 2134 4}	6		
	α 1014 0,5}	1	63	s+		α 2134 80}	184	78	190 stat
0,1777	α 1122 37	37	39	ss+	0,4650	α 2026 57}	60		
0,1973	α 2020 72	72	75	st—		α 2026 33}	35		
0,2047	α 2021 1}	4	1}	3 —	0,4737	α 3032 1}	67	~0	65 st
	α 2021 3}	2}	3			α 3032 66}	65		
0,2150	α 1123 11}	10}			0,5068	β 2242 (8)	(7)		
0,2176	β 1124 (28)	43	(30)	44 ss (diff.)	0,5082	β 1128 (12)	(13)		
	β 0006 (4)	(4)			0,5106	α 1127 6	(26)	7	(27) sss+
0,2270	α 2022 ~0}	6	1}	6 —	0,5110	α 3033 ~0}	~0	~0	
	α 2022 6}	5}	6			α 3033 ~0}	~0	~0	
0,2353	α 1015 5}	18	5}	17 sss+	0,5251	α 1018 14}	15		
	α 1015 13}	12}	17			α 1018 18}	46	17	46 st diff.
0,2643	α 2023 14}	28	14}	28 ss	0,5313	α 2135 12}	12	12	
	α 2023 14}	14}	28			α 2135 2}	2}	2}	
0,2670	α 1124 110}	124	114}	128 st	0,5600	α 2027 0,5	0,5		
0,2677	α 0006 14}	14}	128			α 2027 1}	1}	44	st
0,3056	β 2132 (28)	(28)	(28)	ss	0,5630	α 3034 36}	43	35	
0,3163	α 2024 11}	10}				α 3034 6}	8}		
	α 2024 32}	28	49	s+	0,5920	α 2240 21	21	24	ss
0,3170	α 1016 2}	2}	49		0,5994	α 2241 4}	3}	6	—
	α 1016 9}	9}			0,6026	α 0009 3}	7	3}	
0,3340	α 1125 10}	10}	19	sss	0,6130	α 2136 37}	54	36}	53 st
0,3380	β 1126 (10)	(9)				α 2136 17}	17}		
0,3453	α 2130 8	7	—		0,6217	α 2242 31}	81	27}	80 st++
0,3527	α 2131 2}	20	3}	20 sss+	0,6238	α 1128 50}	53}		
	α 2131 18}	17}	20		0,6300	α 3035 ~0}	7	~0}	7 —
0,3750	α 2132 72}	110	70}	112 st		α 3035 7}	7}		
	α 2132 38}	42}			0,6413	α 3140 71	71	65	st+

beiden wenig verschiedenen Koordinatensätzen nicht gestatten. Die Intensitätsberechnung erfolgte in der üblichen Weise unter Berücksichti-

gung aller für Pulveraufnahmen in Frage kommenden Faktoren. Als Atomformfaktoren wurden wie für Tiefquarz die von R. W. James und G. W. Brindley¹⁾ angegebenen verwendet, für As^{+5} die vom Verf. berechneten²⁾; wie in den früheren Tabellen sollen auch hier die den geschätzten Intensitäten teilweise beigesetzten Plus- und Minuszeichen geringfügige, aber deutlich erkennbare Verstärkungen, bzw. Abschwächungen gegenüber benachbarten Linien ähnlicher Intensität kennzeichnen³⁾.

Mit den angegebenen Koordinatenmittelwerten sind die $\text{Al}-\text{O}$ - und $\text{As}-\text{O}$ -Abstände innerhalb eines »Tetraeders« nicht völlig gleich; jedoch werden mit den innerhalb der Fehlergrenzen liegenden Koordinatenwerten: $u = u' = 164^\circ$, $x = x' = 148^\circ$, $y = y' = 97^\circ$, $z = 23^\circ$, $z' = 203^\circ$ alle $\text{Al}-\text{O}$ - und $\text{As}-\text{O}$ -Abstände gleich $1,66 \text{ \AA}$. Zum Vergleich diene: Der Abstand $\text{As}-\text{O}$ für BaAsO_4 wurde von G. E. R. Schulze⁴⁾ zu $1,66 \text{ \AA}$ gefunden, für den Berzeliit $(\text{Ca}, \text{Na})_3(\text{Mg}, \text{Mn})_2[\text{AsO}]_3$ von W. Bubeck und dem Verf.²⁾ zu $1,68 \text{ \AA}$; der Abstand $\text{Al}-\text{O}$ beträgt, wie wiederholt festgestellt wurde, bei tetraedrischer Koordination nahe $1,70 \text{ \AA}$.

Es kann aber nicht mit Sicherheit behauptet werden, daß bei AlAsO_4 die Abstände $\text{Al}-\text{O}$ streng den Abständen $\text{As}-\text{O}$ gleich sind; innerhalb der Fehlergrenzen ist es ja möglich, daß der Koordinatenwert u für As etwas von dem für Al verschieden ist; auch können die Koordinatenwerte der die As -Ionen umgebenden Sauerstoffionen etwas von denen der die Al -Ionen umgebenden Sauerstoffionen verschieden sein; es wäre dann nur $u \sim u'$, $x \sim x'$, $y \sim y'$, $z \sim z' + 180^\circ$.

Mit den letztgenannten Koordinatenwerten berechnen sich die $\text{O}-\text{O}$ -Abstände (»Tetraeder«-Kanten) zu $2,75$, $2,74$ (je zweimal), $2,66$ (je zweimal) und $2,61 \text{ \AA}$, was ebenfalls mit anderen Strukturen in gutem Einklang steht; der Winkel zwischen einer $\text{Al}-\text{O}$ - und einer $\text{As}-\text{O}$ -Bindung bei O berechnet sich zu $146\frac{1}{2}^\circ$; jedes Sauerstoffion ist einem Arsenion und einem Aluminiumion zugeordnet.

In der Projektion auf (0001) würden die Atomschwerpunkte von AlAsO_4 mit denen von Tiefquarz praktisch zusammenfallen (Fig. 1).

1) James, R. W., and Brindley, G. W., Z. Kristallogr. **78** (1934) 470—476.

2) Bubeck, W., und Machatschki, F., Z. Kristallogr. **90** (1935) 44—50.

3) Verglichen mit dem Tiefquarz sind die Interferenzen mit l ungerade als zusätzliche zu betrachten, die Interferenzen mit l gerade entsprechen nach Halbierung von l denen des Tiefquarzes.

4) Schulze, Gustav E. R., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 215.

Mineralogisches Institut Tübingen, im März 1936.

Eingegangen am 24. März 1936.

Die Kristallstruktur der Cadmium- und Quecksilber-Diammin-Dihalogenide.

Von C. H. Mac Gillavry und J. M. Bijvoet in Amsterdam.

Bei den Verbindungen $M(NH_3)_2X_2$ (wo $M = Cd, Hg$; $X = Cl, Br$) bilden Halogen und Ammoniak ein mehr oder weniger verzerrtes Cäsiumchloridgitter. Cd und Hg sind zwischen zwei Ammoniakgruppen eingelagert zu linearen Komplexen NH_3-M-NH_3 . Mit zunehmender Regelmäßigkeit des Halogen-Ammoniakgitters in der Folge $Cd(NH_3)_2Cl_2-Cd(NH_3)_2Br_2-Hg(NH_3)_2Cl_2$ steigt die Fähigkeit zur Zwillingsbildung. Der Einfluß der Zwillingsstruktur auf die Diffraktion bei verschiedenen Größen der einzelnen Orientierungsgebiete wird diskutiert.

Bei der Strukturbestimmung der Diammine der Cadmium- und Quecksilberdihalogenide ergab sich, daß diese Strukturen der des $CuCl_2(H_2O)_2$ nahe verwandt sind. Letztere wurde vor kurzem von Harker¹⁾ beschrieben und unabhängig von uns²⁾ bestimmt. Wir wollen mit einer kurzen Nebeneinanderstellung von unsren und Harkers Resultaten beginnen.

Die Struktur des $CuCl_2(H_2O)_2$.

Zelle $7,40 \cdot 8,06 \cdot 3,74 \text{ \AA}^3$, innerhalb unsrer Fehlergrenze übereinstimmend mit Harkers Werten: $7,38 \cdot 8,04 \cdot 3,72$.

Raumgruppe $D_{2h}^7 - Pbm\bar{n}$.

Atomlagen: Cu : 000 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$

Cl : $u0v$ $\bar{u}0\bar{v}$ $\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}, v$ $u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{v}$

H_2O : $0u_10$ $0\bar{u}_10$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u_1, 0$ $\frac{1}{2}, u_1 + \frac{1}{2}, 0$ $m. u_1 \sim \frac{1}{4}$.

Der von Harker¹⁾ angegebene Parameterwert $u_{Cl} = 0,250 \pm 0,005$ scheint uns etwas zu hoch. Daß u_{Cl} nicht exakt $= \frac{1}{4}$ sein kann, ergibt sich aus den Reflexen hkl mit h = gerade, k = ungerade. Der Strukturfaktor ist für diese Reflexe $S = 4F_{Cl} \sin 2\pi u_{Cl}h \sin 2\pi v_{Cl}l$. In dem Falle $u_{Cl} = \frac{1}{4}$ wären alle diese Reflexe ausgelöscht. Nun sind auf unseren Diagrammen einige dieser Reflexe deutlich, wenn auch sehr schwach, wahrzunehmen:

811 und 831 sehr schwach auf Drehdiagramm um [001].

652 und 632 sss auf Drehdiagramm um [110].

811 sss und 812 ss auf Drehdiagramm um [010].

1) Harker, D., Z. Kristallogr. **93** (1936) 136.

2) Bijvoet, J. M., und Mac Gillavry, C. H., Chem. Weekbl. **32** (1935) 346.

Hiermit in Übereinstimmung wurde bei den Reflexen $1kl$, $3kl$, $5kl$ usw. mit k = ungerade ein deutliches Alternieren der Intensitäten gefunden, z. B.

110 mst, 310 ms, 510 m, 710 —, 910 m.

Wäre $u_{Cl} = \frac{1}{4}$, so würde der Beitrag des Chlors zu diesen Reflexen = 0 sein. Dasselbe gilt für H_2O wegen $u_1 \sim \frac{1}{4}$, so daß alle Reflexe hkl mit h und k ungerade denselben Strukturfaktor haben würden, nämlich $2F_{Cu}$. Als besten Wert fanden wir

$$u_{Cl} = 0,239 \pm 0,003.$$

Unser Parameterwert $v_{Cl} = 0,378 \pm 0,006$ stimmt mit demjenigen Harkers ($0,370 \pm 0,010$) innerhalb der Genauigkeitsgrenzen überein.

Die Struktur von $Cd(NH_3)_2Cl_2$ und $Cd(NH_3)_2Br_2$.

Über die Diammine der Cadmiumhalogenide waren keine kristallographischen Daten bekannt. Die Verbindungen wurden durch langsames Verdunsten einer ammoniakalischen $CdCl_2$ -, bzw. $CdBr_2$ -Lösung als weiße, meist stark verzwilligte Nadeln erhalten.

a) $Cd(NH_3)_2Cl_2$. Aus den Diagrammen ergab sich für das $Cd(NH_3)_2Cl_2$ eine rhombische quasitetragonale Zelle mit den Dimensionen:

$$a = 8,18 \quad b = 8,29 \quad c = 3,96 \text{ Å.}$$

Sie enthält 2 Moleküle $Cd(NH_3)_2Cl_2$ entsprechend der Dichte¹⁾ $D = 2,681$. Ausgelöscht sind alle Reflexe mit $h + k$ = ungerade. Die Zelle ist also basiszentriert.

Von den wenigen beobachtbaren Basisreflexen sind die ungeraden Ordnungen ausgelöscht. Weil die beiden Cadmiumatome wegen der Basiszentrierung in einer Ebene senkrecht zur c -Achse liegen, ergibt sich also, daß das Chlor in der c -Richtung ungefähr halbwegs zwischen zwei Cadmiumebenen eingelagert ist.

(200), (600), (1000) sind schwach oder nicht beobachtet, während (400) und (800) stark sind. In der a -Richtung müssen Chlor und Cadmium also einen Parameterunterschied von ungefähr $\frac{1}{4}$ aufweisen.

In der b -Richtung scheint die Anordnung der Cadmium- und Chloratome parameterfrei zu sein: die Intensitäten der Reflexe hkl und $h, k + 2, l$ stimmen im allgemeinen überein. Einige kleine Abweichungen dieser Regel bei Reflexen mit kleinem Glanzwinkel können dem Einfluß des Ammoniaks zugeschrieben werden.

Bei der Durchsicht aller rhombischen basiszentrierten Raumgruppen ergibt sich, daß nur die folgenden Kombinationen in Frage kommen:

1) Biltz, W., und Mau, C., Z. anorg. allg. Chem. 148 (1925) 170.

A. $C_{2v}^{11} - Cmm$.

Atomlagen $(000 - \frac{1}{2}\frac{1}{2}0) +$
 $Cd: 000$
 $Cl: x_2 0 z_2 \quad \bar{x}_2 0 z_2 \quad \text{mit } x_2 \sim \frac{1}{4}; z_2 \sim \frac{1}{2}$
 $NH_3: 0 y_3 z_3 \quad 0 \bar{y}_3 z_3 \quad \text{mit } y_3 \sim \frac{1}{4}; z_3 \sim 0.$

B. $C_{2v}^{14} - Amm$. Nach passender Koordinatenvertauschung:

 $Cd: 000$
 $Cl: x_2 y_2 \frac{1}{2} \quad \bar{x}_2 y_2 \frac{1}{2} \quad \text{mit } x_2 \sim \frac{1}{4}; y_2 \sim 0$
 NH_3 in zwei zweizähligen Lagen: $0 y_3 0$ mit $y_3 \sim \frac{1}{4}$ bzw. $\sim \frac{3}{4}$.

C. $D_2^6 - C222$ oder $D_{2h}^9 - Cmmm$.

 $Cd: 000$
 $Cl: x_2 0 \frac{1}{2} \quad \bar{x}_2 0 \frac{1}{2} \quad \text{mit } x_2 \sim \frac{1}{4}$
 $NH_3: 0 y_3 0 \quad 0 \bar{y}_3 0 \quad \text{mit } y_3 \sim \frac{1}{4}.$

Im Falle B muß das NH_3 zwei zweiwertige Lagen einnehmen, weil die vierzähligen Lagen der Raumgruppe C_{2v}^{14} wegen räumlicher und Intensitätsbedingungen ausgeschlossen sind: Da die c -Achse nur 3,96 Å beträgt, muß das NH_3 wie das Chlor, in den Spiegelebenen (001) liegen. Bei den dieser Bedingung genügenden vierzähligen Lagen sind die NH_3 ebenso wie die Chloratome zwischen den Spiegelebenen $(100)_0$ und $(100)_{\frac{1}{2}}$ eingeschlossen. Mit Rücksicht auf die Lage des Chlors und den Halbmesser des Ammoniak ($\sim 1,7$ Å) ist $xy0 \quad \bar{x}y0$ usw. mit $x \sim \frac{1}{4}$ und $y \sim \frac{1}{4}$ noch die räumlich günstigste Lage für das NH_3 . Der Abstand $Cl - NH_3$ ist dann höchstens ~ 3 Å, während dieser Abstand z. B. in $Ni(NH_3)_6 Cl_2$ minimal 3,5 Å beträgt. Außerdem verträgt sich diese Lage nicht mit den gefundenen Intensitäten: es wurde z. B. (200) schwach, (220) nicht beobachtet, während S_{200} stärker berechnet wird als S_{220} . Dagegen berechnet man aus den unter B angegebenen Atomlagen: $S_{200} \sim 2F_{Cd} + 4F_{NH_3} - 4F_{Cl} > 0$ und $S_{220} \sim 2F_{Cd} - 4F_{NH_3} - 4F_{Cl} \sim 0$.

Von den drei Möglichkeiten ist C offenbar ein Spezialfall von A und von B. Die Anordnung der Atome in der a -Richtung ist in den drei Fällen dieselbe. Die Entscheidung zwischen den Kombinationen A, B und C kommt also auf die genaue Bestimmung eines eventuellen Parameters y_2 oder z_2 hinaus.

Die Bestimmung der Parameter wurde durch verschiedene Umstände erschwert. Erstens fielen Reflexe hkl und khl mit wenig verschiedenem h und k zusammen wegen des kleinen Unterschiedes zwischen a - und b -Achse. Drehung um eine Achse senkrecht zu $[001]$, wobei diese Reflexe auf verschiedene Schichtlinien zu liegen kommen sollten, half hier nicht: es ergab sich nämlich, daß auch scheinbar unverzwillingte Kristalle sehr oft aus zwei Zwillingsorientierungen bestehen. Diese Zwillingbildung

läßt sich als Spiegelung gegen (110) als Zwillingssebene beschreiben. (Nur einige sehr dünne Nadeln zeigten auf dem Reflexgoniometer das röntgenographisch gefundene Achsenverhältnis $a:b = 0,987:1$.) In einem solchen Zwilling läuft nun die Achse $[hkl]$ in der einen Orientierung praktisch parallel der Achse $[khl]$ in der anderen Orientierung, so daß in den Drehdiagrammen die Reflexe hkl und khl doch wieder auf dieselben Schichtlinien kommen. Und zwar sind dabei die Intensitäten noch von dem unbekannten Mengenverhältnis der beiden Zwillingsorientierungen abhängig. Nur im Drehdiagramm um $[001]$ hat dieses Mengenverhältnis keinen Einfluß auf die Intensitäten, da die Richtung der Achse $[001]$ in den beiden Orientierungen dieselbe ist. Eine zweite Schwierigkeit war, daß die Kristalle zu klein waren, um sie abzdrehen. Da das schwere Cadmium die Strahlung stark absorbiert, kann man also die Intensitäten der Drehdiagramme nur unter Vorbehalt verwerten¹⁾. Doch gelang es, die Parameter x_2 und y_2 aus dem Drehdiagramm um $[001]$ ziemlich genau zu bestimmen. Der Absorption wurde in folgender Weise Rechnung getragen: Als Begrenzungsflächen treten die Prismenebenen (110) stark hervor. Da die a - und b -Achsen praktisch gleich groß sind, schließen die Ebenen (hkl) und (khl) ungefähr gleiche Winkel mit (110) ein, und es werden also die Reflexe (hkl) und (khl) ungefähr gleich stark von der Absorption geschwächt. Bei jeweiligem Vergleich von $(hk0)$ und $(kh0)$ — insoweit diese getrennt vorkommen, also erst bei ziemlich großem Unterschied zwischen h und k — wurde die beste Übereinstimmung zwischen wahrgenommener Intensität und berechnetem νS^2 gefunden (s. Tab. I) bei den Parameterwerten

$$Cl: x_2 = 0,226 \pm 0,005$$

$$y_2 = 0$$

$$NH_3: y_3 \sim \frac{1}{4}, \text{ bzw. (für Fall B) } y_3 \sim \frac{1}{4}; y_3 \sim \frac{3}{4}.$$

Tabelle I. $Cd(NH_3)_2Cl_2$: Vergleich der Intensitäten $(hk0)$ und $(kh0)$. Drehdiagr. um $[001]$.

hkl	νS^2	Int.	hkl	νS^2	Int.	hkl	νS^2	Int.
150	24	s	370	7	ss	480	26	s+
510	40	ma	730	3	—	190}	13	s—
060	17	s	080	17	ss+	840}	16	s—
600	6	sss	800	10	ss	910	26	s
170	16	ss	280	4	sss—	390	5	—
710	3	—	820	14	ss+	930	25	s—
						0100	12	ss
						1000	5	—

¹⁾ Nieuwenkamp, W., und Bijvoet, J. M., Z. Kristallogr. 84 (1932) 49.

In Anbetracht des Ergebnisses $y_2 = 0$ dürfen wir also den Fall B ausschalten. Um zwischen Fall A und C entscheiden zu können, versuchten wir einen eventuellen Parameter z_2 aus den Pulverdiagrammen zu bestimmen. Es ergab sich dabei, daß viele Reflexe auch in dem Pulverdiagramm noch so stark durch Absorption geschwächt werden, daß es unmöglich war, einen passenden Wert z_2 zu finden. Dies wird verursacht durch die sehr große Spaltbarkeit nach (110), wodurch auch im Achatmörser zerkleinertes Pulver noch immer überwiegend die Form dünner Nadelchen besitzt, wie unter dem Mikroskop zu sehen war. In einem solchen Pulver, welches hauptsächlich aus der c -Achse parallelen Nadeln besteht, werden Reflexe an Ebenen, deren Normale einen kleinen Winkel mit der c -Achse einschließen, besonders bei kleinem Glanzwinkel stark absorbiert. Um diesen Einfluß der Absorption zu beseitigen, wurde das Pulver in einem Glasschliff sehr fein zerrieben. Das Resultat war überraschend. Es wurden z. B. die folgenden Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Pulverdiagrammen wahrgenommen:

hkl	Intensitäten des Pulvers zerkleinert im	
	a) Achatmörser	b) Glasschliff
110	st	st
111	s	m
002	sss	s—
330	s	sss
420 + 041	m	s+
022 + 202	ss	s
440	m	s+
042	ss	s
402 + 350	ss	s+
621	m	ms—
223	s	ms

Es ergab sich nun, daß das Diagramm des im Glasschliff gepulverten $Cd(NH_3)_2Cl_2$ sich interpretieren ließ mit obengenannten Parametern und $z_2 = \frac{1}{2} \pm 0,05$; $z_3 \sim 0$. S. Tab. II.

Es wurde dabei bestätigt, daß die Anordnung der Cadmium- und Chloratome in der b -Richtung parameterfrei ist, wie es die Fälle A und C fordern. Dagegen läßt sich das Vorhandensein eines Parameters z_2 bzw. z_3 nicht ausschließen.

Tabelle II. Pulverdiagramm von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. CrK-Strahlung.

hkl $\alpha \quad \beta$	νS^2	Intensität geschätzt	hkl $\alpha \quad \beta$	νS^2	Intensität geschätzt
110	10	st	151	6	sss
020	2	—	511	2	—
020	6		440	10	$3+^1$)
200	2		042	11	s
001	2	—	402	10	
111	3	ss	350	2	
111	11	m	530	7	ss
201	6	s	332	4	
220	0	—	060	3	
021	0	—	512	3	
130	2		441	3	
201	24		600	1	
130	7		261	3	
310	3		242	3	—
221	4		422	11	s
311	4		351	10	s
221	18		531	2	—
131	9		003	1	—
311	17		260	0	—
040	9		061	0	—
400	7		620	1	—
002	8	s—	601	7	
330	3	sss ¹⁾	313	2	
112	11	s	442	4	
240	2	—	113	5	
041	2		023	0	
241	6		203	9	
420	7		152	7	
401	3	—	512	12	
022	8		261	12	
202	2		621	9	
331	14	ms	223	12	
241	24		133	5	
421	1		313	9	
150	5	ss	442	14	
510	8		170	3	
440	2				
132	9				
312	4				
042	2				

1) Die Spaltflächen (110) treten noch etwas zu stark hervor. Die Struktur-
faktoren sind berechnet mit den Streuvermögen nach James und Brindley für
 Cd und Cl . Für NH_3 wurden die Werte für NH_2 verwendet, die Wyckoff aus der
Struktur des Harnstoffs berechnet hat (Z. Kristallogr. 81 (1932) 102).

b) $Cd(NH_3)_2Br_2$. Das $Cd(NH_3)_2Br_2$ steht in Groths Chemischer Krystallographie als kubisch verzeichnet. Daß dies nicht richtig ist, stellte sich aus den Drehdiagrammen heraus, die mit einer tetragonalen Zelle $a = 6,05$, $c = 4,13$ Å indiziert werden können. Diese Zelle enthält ein Molekül $Cd(NH_3)_2Br_2$. $D_{\text{röntgen.}} = 3,34$ $D_{\text{lit.}} = 3,350$. Alle ein- und zweizähligen Lagen in sämtlichen tetragonalen Raumgruppen nehmen in (001) Projektion nur die Stellen 00, $\frac{1}{2}0$, $0\frac{1}{2}$, und $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ein. Es sollten daher alle Reflexe $hk0$ mit geradem h und k die gleiche Intensität haben. Dies ist keineswegs der Fall: 200 m, 400 st, 420 sss usw. Auch bei Verdoppelung der Zelle gelang es nicht, eine passende tetragonale Struktur zu finden. Es fiel uns jedoch auf, daß die Diagramme des $Cd(NH_3)_2Br_2$ eine große Ähnlichkeit mit denen des $Cd(NH_3)_2Cl_2$ zeigen, während auch die Dimensionen der verdoppelten Zelle $a = 8,55$; $c = 4,13$ Å ungefähr eine Ersetzung in $Cd(NH_3)_2Cl_2$ von Cl durch Br entsprechen. Auch äußere Gestalt und Spaltbarkeit der Kristalle stimmen überein. Es liegt daher auf der Hand anzunehmen, daß das $Cd(NH_3)_2Br_2$ der Chlorverbindung isomorph ist und rhombische Symmetrie besitzt.

Optisch ließ sich dies nicht nachweisen, weil keine eindeutige Achsenfigur erhalten werden konnte. Ein Schiebold-Sauterdiagramm¹⁾ des Äquators um [001] ergab rein tetragonale Symmetrie. Dies braucht aber nichts über die wahre Symmetrie der Zelle auszusagen: Bei $Cd(NH_3)_2Cl_2$ wurde nämlich sehr oft Zwillingsbildung nach (110) gefunden. Nun kann man annehmen, daß die Bromverbindung zwar rhombisch, aber wegen des Achsenverhältnisses $a:b = 1$ in jedem Kristallindividuum sehr oft nach (110) verzwillingt ist. Dann reflektiert eine Ebene (hkl) in der einen Orientierung immer zu gleicher Zeit wie (khl) in der anderen Orientierung, so daß ein Schiebold-Sauterdiagramm tetragonale Symmetrie aufweist.

Während sich also in dieser Weise nicht entscheiden läßt, ob die Struktur des $Cd(NH_3)_2Br_2$ rhombisch oder tetragonal ist, liefert die Annahme der Isomorphie mit $Cd(NH_3)_2Cl_2$ eine gute Interpretation der Intensitäten, wie aus Tab. III hervorgeht. Die Parameter wurden dabei bestimmt zu

$$Br: x_2 = 0,233 \pm 0,005 \\ z_2 \sim \frac{1}{2}$$

$$NH_3: y_3 \sim \frac{1}{4} \\ z_3 \sim 0.$$

Auch hier litt die Zuverlässigkeit der beobachteten Intensitäten unter der unregelmäßigen Absorption: es wurden wiederum erhebliche Intensitätsunterschiede zwischen im Glasschliff und im Achatmörser gepul-

1) S. Internationale Tabellen II, 677.

vertem $Cd(NH_3)_2Br_2$ gefunden. Es wurden daher in der Tab. III die Intensitäten des im Glasschliff hergestellten Pulvers verzeichnet.

Tabelle III. Pulverdiagramm von $Cd(NH_3)_2Br_2$. CuK_α -Strahlung.

hkl	νS^2	geschätzte Int.	hkl	νS^2	geschätzte Int.
110	14	m	641, 461, 333	34+1+14	ms-
200, 020, 001	0+19+0	mst	622, 262	0+1	—
111	12	ms	730, 370	0+1	—
220, 201, 021	4+60+2	st	423, 243	1+41	s+
310, 130	2+10	ms	731, 371	23+13	s+
221	56	st	800, 080, 513, 153	7+10+0+4	ss
311, 131	27+10	m	552, 712, 172	18+0+8	s
400, 040	21+23	mst	820, 280, 801, 081	10+0+0+0	—
002	22	s	004	9	—
330	2	sss ¹⁾	642, 462	0+29	s
112	16	ss	114, 443	8+0	—
420, 240, 401, 041	24+0+0+0	s+	660	0	—
202, 022	0+27	s	821, 281, 204, 024,	0+35+16+0	ms
331	22	s+	533, 353	+1+12	
421, 241	2+71	mst	750, 570	0+8	—
222	4	—	603, 063, 732, 372	14+1+0+2	ss
510, 150	15+7	s	661, 224	24+1	ss+
312, 132	3+13	ss	751, 571, 314, 134,	21+1+2+7	ms+
511, 151	1+7	sss	623, 263	+23+28	
440	28	ms- ¹⁾	840, 480, 802, 082	11+14+11	s (breit)
402, 042	27+30	ms		+16	
530, 350	13+1	ss-	910, 190	12+4	—
332	3	—	841, 481	0+0	—
600, 060, 441	0+11+0	sss	404, 044	14+15	ss
422, 242	38+0	s+	822, 282	18+0	sss
531, 351, 003	1+17+0	ss	911, 191	0+4	—
620, 260	0+1	—	334	2	—
601, 061, 113	21+1+6	s	424, 244, 553, 713,	25+0+0+19	s
203, 023, 512, 152	25+1+23	s (breit)	173	+4	
	+10		662	0	—
621, 261	31+38	m	930, 390	12+1	—
223	37	s+	643, 463, 752, 572	24+0+0+15	s+
313, 133	15+5	—	931, 391, 514, 154	0+10+14+7	ss
442	42	ms	733, 373, 842, 482	18+10+18	ms
550, 710, 170	11+0+5	—		+24	
532, 352, 640, 460	21+3+0+17	ss (breit)	770	0	—
602, 062	0+0	—	912, 192	21+6	ss
551, 711, 171, 403,	1+25+5+0	s-	1000, 0100, 860,	0+7+9+0	s+
043	+0		680, 444	+24	

1) Die Spaltflächen (110) treten zu stark hervor.

Tabelle III (Fortsetzung).

hkl	νS^2	geschätzte Int.	hkl	νS^2	geschätzte Int.
771, 803, 083, 534, 354	18+0+0+14 +2	s	1021, 2101, 624, 264	12+25+0+0	s
1020, 2100	0+0	—	115	4	—
1001, 0101, 861, 681, 604, 064	7+0+0+21 +0+10	s	663, 205, 025	20+13+0	s
950, 590	11+7	—	753, 573	16+0	ss
823, 283, 932, 392, 005	0+26+21+1 +0	s	772, 225	0+24	ss

Der Vergleich der berechneten und beobachteten Intensitäten zeigt, daß man zu der Annahme der rhombischen Struktur berechtigt ist. In jeder Reflexionsrichtung fallen zwei Reflexe hkl und khl der rhombischen Zelle zusammen, so daß sich die Intensitäten hkl und khl summieren. Dies ist nicht nur bei Pulver der Fall (Addition der Streuung verschiedener Kristalle), sondern auch — infolge der Zwillingsbildung nach (110) — beim Drehkristall: hier summieren sich die Intensitäten hkl und khl der verschiedenen Orientierungen im »Einkristall«. Dadurch entsteht immer ein tetragonales Diffraktionsbild. Die wahre rhombische Symmetrie verrät sich nur bei der Analyse der Intensitäten dieses tetragonalen Musters.

Die hier beschriebene Struktur der Cadmiumdiamminhalogenide gleicht in mancher Hinsicht der Struktur des $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Halogen und Ammoniak bilden ein quasikubisches raumzentriertes Gitter, während die Cadmiumatome jeweils zwischen zwei Ammoniakgruppen eingelagert sind. Bei den Cadmiumdiamminen ist jedoch die Deformation der Cäsiumchlorid ähnlichen Stapelung von Halogen und NH_3 weit geringer als beim $\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ -Gitter in $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Statt der flachen Viererkoordination von zwei Wassermolekülen und zwei Chlor um das Kupfer ist das Cadmium, außer von den zwei NH_3 , von vier Halogenionen in gleicher Entfernung umgeben.

Die Atomabstände sind:

$\text{Cd} - \text{Cl} = 2,71 \text{ \AA}$	$\text{Cd} - \text{Br} = 2,86 \text{ \AA}$
$\text{Cd} - \text{NH}_3 = 2,1$	$\text{Cd} - \text{NH}_3 = 2,1$
$\text{NH}_3 - \text{Cl} = 3,4$	$\text{NH}_3 - \text{Br} = 3,6$

Die Abstände zwischen Cadmium und Halogen sind dieselben wie in CdCl_2 und CdBr_2 . Der Abstand $\text{Cd} - \text{NH}_3$ ist sehr klein.

Die Struktur von $Hg(NH_3)_2Cl_2$ und $Hg(NH_3)_2Br_2$ ¹⁾.

Das Pulverdiagramm des $Hg(NH_3)_2Cl_2$ mit Kupferstrahlung ist äußerst einfach und enthält nur 10 Linien. Es kann kubisch indiziert werden mit einer Periode von 4,06 Å. Es fehlen alle Reflexe mit gemischten Indizes, was auf ein flächenzentriertes Gitter hindeutet. Berücksichtigt man in erster Näherung nur die Streuung des Quecksilbers, so würde man also 4 Moleküle pro Zelle erwarten. Statt dessen enthält die Zelle gemäß der von Biltz und Mau²⁾ gemessenen Dichte nur ein halbes Molekül. Es läßt sich bei Vergrößerung der Zelle zu $a = 2 \cdot 4,06$ oder $a = 4 \cdot 4,06$ keine kubische Struktur finden, bei der alle in dem Diagramm fehlenden Reflexe ausgelöscht sind. Ebenso wenig gelang dies bei tetragonalen Zellen von verschiedenen Dimensionen.

Da sich in der kleinen Zelle nur ein halbes Molekül befindet, können diese Zellen nicht alle identisch aufgebaut sein. Wir können nun Übereinstimmung mit den gefundenen Intensitäten erlangen, wenn es gelingt, $n Hg + 2n Cl + 2n NH_3$ in einer solchen Weise über $2n$ Zellen zu verteilen, daß im Mittel die Ecken und Flächenmitten mit Gitterpunkten von ungefähr demselben Streuvermögen belegt sind. Nun geht aus den Daten von James und Brindley hervor, daß das Streuvermögen des Quecksilbers über das ganze Diffraktionsgebiet ungefähr 6mal größer ist als dasjenige des Chlors. Wenn also das Chlor in jeder Zelle die Lage 000 einnimmt und die Quecksilberatome unregelmäßig über die Stellen $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ verteilt sind, wobei im Mittel nur $\frac{1}{6}$ dieser Stellen besetzt ist, so werden in der Tat alle Reflexe mit gemischten Indizes ausgelöscht. Die regellos verteilten Quecksilberatome streuen dann nämlich in der Weise, als ob alle Stellen $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ mit Gitterpunkten belegt wären, deren Streuvermögen $\frac{1}{6}$ des Hg beträgt, d. h. dem des Chlors gleich ist. Ein ähnlicher Fall einer regellosen Verteilung, die eine Röntgenperiode kleiner als das Molekularvolumen ergibt, wurde bei der Wechselstruktur des $CdBr_2$ gefunden und ausführlich diskutiert³⁾.

In dem Chlor-Quecksilbergitter bleibt für das Ammoniak nur Raum übrig in der Mitte der Zelle, so daß die Struktur sich in folgender Weise angeben läßt (Fig. 4):

Cl : 0 0 0

NH_3 : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

$\frac{1}{6} Hg$: $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$.

1) Vgl. die vorläufige Mitteilung: J. M. Bijvoet und C. H. MacGillavry, *Nature* **181** (1934) 849. 2) Biltz und Mau, l. c.

3) Bijvoet, J. M., und Nieuwenkamp, W., *Z. Kristallogr.* **86** (1933) 466.

Abgesehen von dem schwachen Einfluß des NH_3 muß das Diagramm identisch sein mit dem eines einfachen flächenzentrierten Gitters. Ein direkter Vergleich mit dem Diagramm des Silbers ($a = 4,08$) zeigt, daß dies in der Tat der Fall ist. (Fig. 2.) Ein merkwürdiges Resultat, da einerseits die Zelle 4 Silberatome enthält, andererseits sich bei $Hg(NH_3)_2Cl_2$ nur ein halbes Hg -Atom in einer Zelle derselben Dimension befindet.

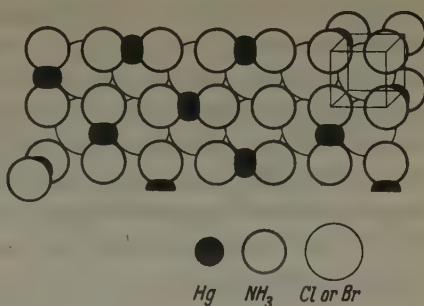


Fig. 1. Struktur des $Hg(NH_3)_2Cl_2$. In dem raumzentrierten NH_3 -Cl-Gitter sind $n/2$ Quecksilberatome regellos über $3n$ Gitterstellen $0\frac{1}{2}0$ verteilt.

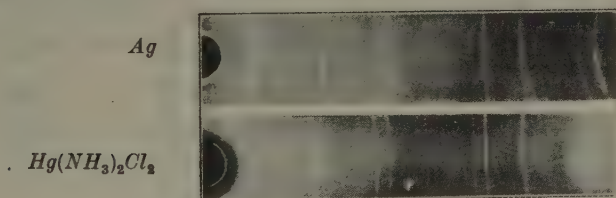


Fig. 2. Vergleich der Pulverdiagramme von Ag und $Hg(NH_3)_2Cl_2$.

Eine Bestätigung dieser Struktur lieferte die Untersuchung des isomorphen $Hg(NH_3)_2Br_2$. Die Zelle mit Kante $a = 4,23 \text{ \AA}$ enthält gleichfalls nur ein halbes Molekül $Hg(NH_3)_2Br_2$. Im Pulverdiagramm sind die Reflexe mit gemischten Indizes nicht ganz ausgelöscht, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß F_{Hg} nicht $6 \cdot F_{Br}$ ist. In der Tab. IV sind die aus oben beschriebener Anordnung berechneten Intensitäten mit den beobachteten zusammengestellt.

Nach dem Vorangehenden hätten $Hg(NH_3)_2Cl_2$ und $Hg(NH_3)_2Br_2$ eine typische »averaged structure«. Wir versuchten eine geordnete Modifikation zu erhalten, wie dies bei $CdBr_2$ möglich war. Die Wechselstruktur ist bei diesem Stoffe keine Gleichgewichtsform und geht von selbst in die geordnete Modifikation ($CdCl_2$ -Typus, s. Fußnote 3, S. 240) über. Dagegen sind bei AgJ^1) und $Ag_2HgJ_4^2$) die »averaged structures« oberhalb einer bestimmten Temperatur stabil. Bei den Diamminquecksilberhalogeniden gelang es überhaupt nicht, eine geordnete Modifikation zu erhalten: sowohl

1) Strock, L. W., Z. physik. Chem. (B) 25 (1934) 441.

2) Ketelaar, J. A. A., Z. Kristallogr. 87 (1934) 436.

auf nassem als auf trockenem Wege erhaltene Präparate zeigen immer dasselbe Diagramm ebenso wie mit flüssiger Luft gekühltes Pulver. Die Chlorverbindung wurde tagelang auf 150° C erhitzt, auch geschmolzen und langsam gekühlt, immer mit demselben Resultat. Die Bromverbindung wurde bei 140° in Vacuo sehr langsam sublimiert: es bilden sich dünne Nadelchen von einigen Millimetern Länge. Ein Drehdiagramm zeigte, daß diese Kristalle Rhombendodekaeder sind von derselben Struktur wie das Pulver und nach [111] ausgewachsen.

Tabelle IV. Pulverdiagramme von $Hg(NH_3)_2Cl_2$ und $Hg(NH_3)_2Br_2$.
 CuK_α -Strahlung.

hkl	$Hg(NH_3)_2Cl_2$		$Hg(NH_3)_2Br_2$	
	νS^2	Int.	νS^2	Int.
100	0	—	1	—
110	1	—	7	ms
111	11	st	22	st+
200	13	st	23	st
210	1	—	3	ss
211	0	—	6	ms
220	17	st	31	st
300}	0	—	3	ss
221}				
310	0	—	4	ss+
311	23	st	43	st
222	10	ms	16	ms+
320	0	—	2	ss
321	0	—	6	s
400	6	s	10	s
410}	0	—	4	ss
322}				
411}	0	—	4	s
330}				
331	18	mst—	34	m
420	20	mst	36	m+
421	0	—	3	sss
332	0	—	2	—
422	17	m	31	m
500}	0	—	2	—
430}				
510}	0	—	5	s+
431}				
511}	21	mst	35	m
333}				

Es ist möglich die Struktur noch unter einem anderen Gesichtspunkt zu betrachten:

Beim Vergleich mit den Cadmiumdiamminen fällt manche Ähnlichkeit zwischen den beiden Strukturen auf: Chlor und Ammoniak bilden hier wie dort ein raumzentriertes Gitter, welches bei den Quecksilberdiamminen streng kubisch, bei den Cadmiumverbindungen etwas deformiert ist. In beiden Fällen ist das Metallatom zwischen zwei Ammoniakgruppen eingelagert. Dabei kann man wohl annehmen, daß auch in den Quecksilberdiamminen jedes NH_3 nur ein Hg zum direkten Nachbar hat, wie es in Fig. 1 gezeichnet wurde. Es wurde nun bei den Cadmiumverbindungen gefunden, daß die Kristalle stark verzwillingt sind. Nehmen wir probeweise an, daß die eigentliche Struktur des $Hg(NH_3)_2Cl_2$ von demselben Typus ist wie die $Cd(NH_3)_2Cl_2$ -Struktur. Ersetzen wir in dieser Anordnung Cd durch Hg , so wird das Quecksilber mit seinem kleineren Radius das NH_3 noch stärker polarisieren, während es zugleich von den benachbarten Ammoniakgruppen noch enger umschlossen ist. Der Einfluß des Metalles auf das Halogen wird abnehmen und die Struktur dem Ammoniumchlorid sehr ähnlich sein. Die Struktur wird dann:

Zelle $8,12 \cdot 8,12 \cdot 4,06$.

Zahl der Moleküle pro Zelle = 2

Hg	0 0 0	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$			
Cl	$\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	
NH_3	$0 \frac{1}{4} 0$	$0 \frac{3}{4} 0$	$\frac{1}{2} \frac{3}{4} 0$	$\frac{1}{2} \frac{1}{4} 0$	

Diese Anordnung wird sehr leicht zu Zwillingsbildung Anlaß geben. Erstens ist der »Winkelfehler« bei allen Zwillingen, die die kubische Symmetrie ergänzen, gleich null. Zweitens kann das ganze Halogen-Ammoniakgitter unverändert bleiben, da es an sich schon volle kubische Symmetrie besitzt. Nimmt man nun z. B. Zwillingsbildung nach (110), (201) und (021) an, wobei die Verwachsungsebenen immer so liegen sollen, daß das $Cl - NH_3$ -Gitter ungestört bleibt, so kann das Hg , wie man sich leicht überlegt, alle Stellen zwischen zwei benachbarten Ammoniakgruppen einnehmen. Diese drei Zwillingsformen — Spiegelungen an den Rhombendodekaederflächen der kubischen Pseudozelle — sind bei den Diammincadmiumhalogeniden mit großer Häufigkeit beobachtet. Wenn nun die Zwillingsbildungen bei den Quecksilberdiamminen so häufig sind, daß alle Orientierungen innerhalb des Kohärenzgebietes der Strahlung sehr oft vorkommen, so superponieren sich die Streuungsamplituden der einzelnen Orientierungen in ganz ähnlicher Weise wie bei einer vollkommen regellosen Verteilung. Das Kohärenzgebiet des Strahles ist bei nicht-idealen Kristallen gleich der Größe eines Mosaikblöckchens. Die Dimensionen eines unverzwilligten Teiles im Kristall müssen also

sicher um eine Größenordnung kleiner sein als die Dimensionen eines Mosaikblöckchens, also schätzungsweise $\sim 10^3 \text{ \AA} \sim 20$ Zellen. Dagegen muß man beim $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ annehmen, daß das Kohärenzgebiet des Strahles kleiner ist als der mittlere unverzwilligte Kristallteil. Die verschiedenen Orientierungen streuen dann inkohärent: es werden die einzelnen Intensitäten superponiert statt der Amplituden.

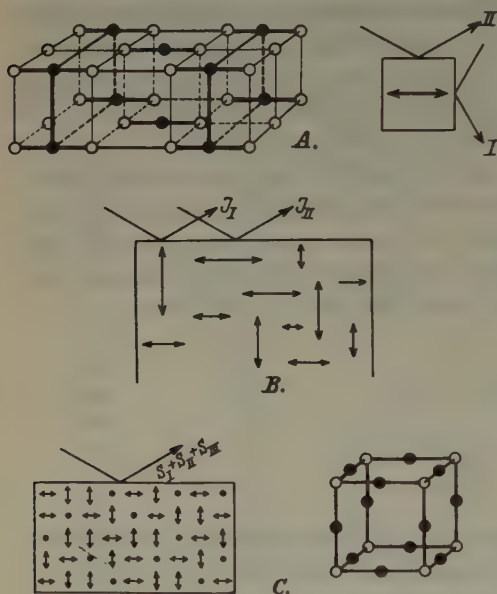


Fig. 3A. Links: Struktur von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (idealisiert, Cl der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet). Rechts: Schematische Darstellung eines Gebietes in der Orientierung der linken Figur. Reflexe I und II haben verschiedene Int.

Fig. 3B. Tetragonale Zwillingsstruktur von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$. Summierung der Intensitäten I u. II.

Fig. 3C. Links: Kubische Zwillingsstruktur von $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Summierung der Amplituden I, II und III. Rechts: Mittlere Lage der Atome, erhalten bei Superposition der verschiedenen Orientierungen im $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

Die Fig. 3 gibt den Sachverhalt schematisch wieder: Fig. 3A zeigt die rhombische Struktur des $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. In der schematischen Darstellung dieser Struktur (Fig. 3A, rechts) gibt der Pfeil die Richtung der Komplexe $\text{NH}_3\text{—M—NH}_3$ an. I und II sind die Reflexe (100) bzw. (010). Fig. 3B stellt die tetragonale Zwillingsbildung nach (110) im $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ dar: die Orientierungsgebiete \updownarrow und \leftrightarrow sind groß gegen ein Mosaikblöckchen. In jeder Reflexionsrichtung summieren sich die Intensitäten I und II.

Fig. 3C: die Orientierungsgebiete sind klein gegen das Kohärenzgebiet der Strahlung: $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Die Streuungen I, II und III interferieren. Die Diffraction ist identisch mit der eines Perowskitgitters, Fig. 3C, rechts.

Nach dieser Anschauung bilden die Diamminquecksilberhalogenide das letzte Glied einer Reihe, die bei $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ anfängt und deren Zwischenstufen das $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ sind. Vom $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ausgehend wird das Halogen-Ammoniak- (bzw. Wasser-) Gitter immer regelmäßiger, die Abweichungen vom CsCl -

Typus geringer, während die Häufigkeit der Zwillingsbildung immer zunimmt.

	$CuCl_2(H_2O)_2$	$Cd(NH_3)_2Cl_2$	$Cd(NH_3)_2Br_2$	$Hg(NH_3)_2Cl_2$
Dimensionen d. Zelle	7,40 · 8,06 · 3,74	8,18 · 8,29 · 3,96	8,55 · 8,55 · 4,13	8,12 · 8,12 · 4,06
Achsenverhältnis	0,918 : 1 : 0,463	0,987 : 1 : 0,478	1 : 1 : 0,483	1 : 1 : 0,500
Parameter: x_{Cl}	0,239	0,226	0,233	0,250
z_{Cl}	0,378	0,50	0,50	0,500
Zwillingsformen nach	021	110 021, 201	110 021, 201	110, 021, 201
Häufigkeit d. Zwillingsbildung	$\sim 10^{-8}$	$\sim 10^{-6}$ $\sim 10^{-8}$	$< 10^{-3}$ $\sim 10^{-8}$	$> 10^{-2}$

(Sei in einer Richtung senkrecht zur Zwillingssebene Z die mittlere Zahl der zu einem Orientierungsgebiet gehörenden Zellen. Wir definieren dann die Häufigkeit der Zwillingsbildung als $1/Z$.)

Herrn A. Krenger, Amanuensis, danken wir für die vorzügliche Hilfe bei der Anfertigung der Diagramme.

Amsterdam, Laboratorium f. Kristallographie der Universität.

Eingegangen am 3. April 1936.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Über die Kristallstruktur von K_2ReCl_6 .

Von Brita Aminoff in Stockholm.

Es liegt nahe, zu vermuten, daß K_2ReCl_6 demselben Strukturtypus angehört wie K_2PtCl_6 . Durch Pulverphotogramme, die ich in drei verschiedenen Phragmatischen Fokussierungskameras, die eine sehr große Auflösung gestatten, aufgenommen habe, ist diese Vermutung bestätigt worden. Das Gitter ist also kubisch, flächenzentriert und gehört zur Raumgruppe O_h^2 . Die speziellen Atomlagen sind: Re^{+4} : (000); K^{+1} : $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ und Cl^{-1} : $(u00, \curvearrowright)$. Die Kante der Elementarzelle wurde zu $9,861 \pm 0,003 \text{ \AA}$ bestimmt, und es bleibt jetzt nur übrig den Parameter u , der etwa $\frac{1}{4}$ sein muß, festzulegen.

Tabelle.

Cu-Strahlung							
$H K L$	$\sin^2 \theta/2$	$\sin^2 \theta/2$		$u=0,230$	$u=0,235$	$u=0,240$	$u=0,245$
	beob.	ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int. ber.	Int. ber.	Int. ber.
111	0,0163	0,0184	st. +	21,32	19,76	18,25	16,81
200	0,0206	0,0246	st. —	7,69	7,59	7,51	7,48
220	0,0479	0,0491	st. —	8,27	8,05	7,45	7,85
311	0,0667	0,0676	st.	8,79	8,66	8,88	9,46
222	0,0731	0,0737	schw.	1,23	1,30	1,34	1,37
400	0,0975	0,0983	st. +	9,49	9,64	9,74	9,83
331	0,1155	0,1167	m. —	2,58	2,98	3,43	3,91
420	0,1217	0,1229	m. —	3,30	3,42	3,50	3,55
422	0,1472	0,1474	m. —	3,36	3,43	3,47	3,50
511, 333	0,1666	0,1659	m.	4,72	4,34	3,99	3,68
440	0,1961	0,1966	st. —	5,86	6,05	6,19	6,27
531	0,2148	0,2150	m. +	4,28	4,07	3,84	3,61
600, 442	0,2198	0,2212	m. —	1,64	1,70	1,75	1,78
620	0,2438	0,2457	schw. +	1,82	1,68	1,57	1,51
533	0,2614	0,2642	schw. +	0,73	1,08	1,12	1,14
622	—	0,2703	schw. —	0,18	0,22	0,27	0,29
444	0,2917	0,2943	m. —	1,88	1,96	2,04	2,07
711, 551	0,3098	0,3133	m. —	2,51	2,29	2,08	1,82
640	0,3143	0,3195	schw. —	0,88	0,84	0,82	0,80
642	0,3386	0,3440	schw. +	1,88	1,79	1,72	1,68
731, 553	0,3599	0,3625	m. —	1,75	1,78	1,85	1,86
800	0,3907	0,3932	schw.	0,84	0,89	0,93	0,96
733	—	0,4116	0	0,12	0,18	0,40	0,42
644, 820	0,4153	0,4177	schw. +	0,91	0,97	1,01	1,05
660, 822	0,4383	0,4423	schw. +	0,80	0,81	0,78	0,82
751, 555	0,4571	0,4607	schw. +	1,14	1,32	1,26	1,20
662	—	0,4669	0	0,04	0,07	0,10	0,12
840	0,4863	0,4915	m. —	2,42	2,62	2,77	2,87

Zum Zweck der Parameterbestimmung habe ich eine Aufnahme mit einer Debyekamera mit Cu-Strahlung gemacht, und auf derselben die relativen Intensitäten abgeschätzt. Der Kameradurchmesser war dabei 80 mm und die Präparatdicke etwa 0,2 mm.

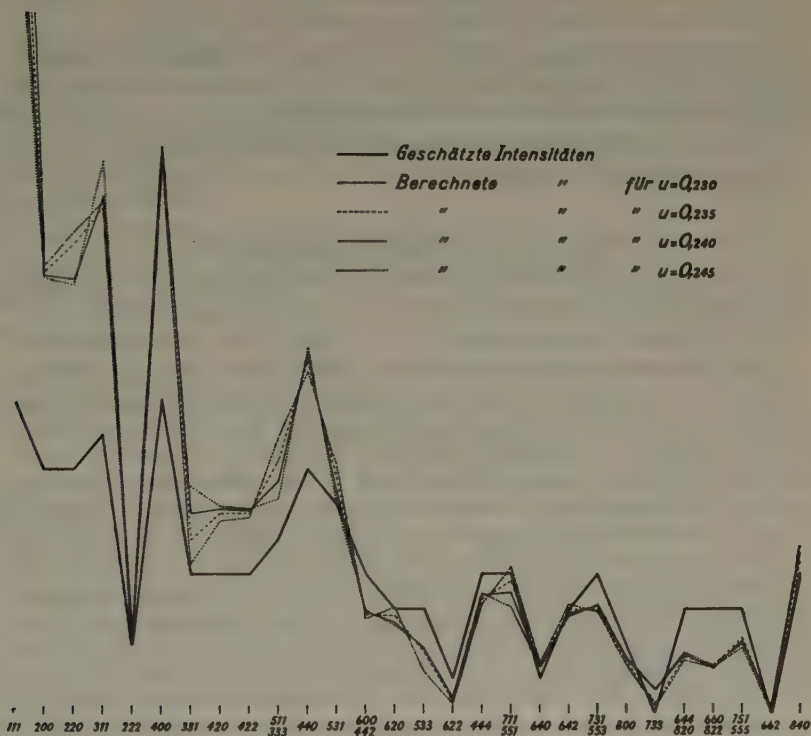


Fig. 1.

Gemäß der Formel

$$I = p \cdot F^2 \frac{1 + \cos 2\theta/2}{2 \sin^2 \theta/2 \cos \theta/2}$$

habe ich die Intensitäten für einige u -Werte berechnet. Die f_0 -Werte sind aus der Tabelle S. 571 der »Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen« entnommen. Dabei habe ich für Kalium und Chlor die Werte für K^{+1} und Cl^{-1} eingesetzt, für Rhenium aber den Re^0 -Wert. Diese Annäherung verursacht, wenn Rhenium hier als vierwertig betrachtet wird, einen Fehler der Intensitäten, der jedoch bei den ersten Linien 5 Einheiten der letzten Ziffer nicht überschreitet und mit steigendem Winkel abnimmt. Die berechneten und geschätzten Intensitäten habe ich in beistehendem Diagramm eingetragen. Es scheint, daß die auf Grund von $u = 0,240$ berechneten Intensitäten den geschätzten am nächsten kommen, und ich setze daher den Parameter $u = 0,240 \pm 0,0025$. Der Abstand $Re^{+4} \rightarrow Cl^{-1}$ wird

also $0,240 \cdot 9,861 \text{ \AA} = 2,367 \text{ \AA}$, d. h. $2,37 \pm 0,025 \text{ \AA}$. Hieraus folgen als Werte der Ionenradien: $Cl^{-1} = 1,81 \pm 0,02 \text{ \AA}$ und $Re^{+4} = 0,56 \pm 0,04 \text{ \AA}$.

Zusammenfassung: K_2ReCl_6 gehört zur Raumgruppe O_h^h , $a = 9,861 \pm 0,003 \text{ \AA}$, K_2PtCl_6 -Typ mit $u = 0,240$; Abstand $Re^{+4} - Cl^{-1} = 2,37 \pm 0,025 \text{ \AA}$. Der Radius von $Re^{+4} = 0,56 \pm 0,04 \text{ \AA}$.

Die untersuchte Probe, in Form von schönen oktaedrischen Kristallen, wurde mir freundlichst von Prof. W. und Dr. I. Noddack überlassen, wofür ich hier meinen ergebensten Dank ausspreche.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität, Jan. 1936.

Eingegangen den 5. Februar 1936.

Bücherbesprechungen.

Linus Pauling and E. Bright Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*. McGraw-Hill Book Co. Inc., New York and London, 1935. 13 u. 468 Seiten, Preis geb. \$ 5.00.

Unter den Büchern über Atomtheorie nimmt dies eine eigne Stellung ein, die es dem physikalisch interessierten Teil des Leserkreises dieser Zs. besonders nahebringen sollte. Das Hauptinteresse der Verff. ist in dem Buch, wie in zahlreichen Zeitschriftenarbeiten, die Erklärung der chemischen Bindung und der Kräfte des festen Zustands auf wellenmechanischer Grundlage. Bei dieser Einführung in die Quantentheorie bleibt manches — im übrigen oft genug lehrbuchmäßig Dargestellte — fort zugunsten einer sorgsamsten Behandlung der zum Verständnis des festen Zustands erforderlichen Grundlagen und Methoden — die sonst meist äußerst stiefmütterlich gegeben worden sind. Man findet hier besonders behandelt die Näherungsmethoden zur Bestimmung der Ladungsverteilung im einzelnen Atom (Hartree, Fock, Thomas-Fermi), die Ladungs- und Energieverteilung für Moleküle (Heitler-London) und für Kristalle (Slater, van Vleck a. a.), die beiden von den Amerikanern als Valence Bond und als Molecular Orbit bezeichneten Methoden bei diesem Aufbau, u. a. m. Dem einführenden Charakter des Buches gemäß ist auch auf diesen Gebieten keine Vollständigkeit erstrebt, sondern der Hauptwert auf eine unkomplizierte dem Physikalischen stets nahe bleibende Diskussion gelegt. Aus diesem Grunde wohl ist nach der Schrödinger-, nicht nach der Diractheorie gerechnet. Leider fehlt fast ganz die Theorie des metallischen Zustands, die zur Zeit der Abfassung des Buches freilich in einem wichtigen Entwicklungsstadium sich befand und deshalb schwer darzustellen gewesen wäre. Eine nächste Auflage, die dem Werke bald zu wünschen ist, wird hier auf Grund der neueren, meist amerikanischen Arbeiten recht Befriedigendes berichten können.

Die rege Unterrichtstätigkeit der Verfasser am California Institute of Technology hat ihren Niederschlag in zahlreichen für den praktischen Gebrauch geeigneten Tabellen und in den Aufgaben gefunden, die die Kapitel begleiten und in denen leicht ableitbare Sätze dem Leser zur Kenntnis gebracht werden. Zu erwähnen sind u. a. die zahlenmäßig durchgeführten Vergleiche der verschiedenen Approximationsstufen für das H_2 -Molekül auf den S. 349/51 und 386, die sehr lehrreich sind.

Ewald.

Die Kristallstruktur von $Zn(NH_3)_2Cl_2$ und $Zn(NH_3)_2Br_2$.

Von C. H. MacGillavry und J. M. Bijvoet in Amsterdam.

In den Diamminen von Zinkbromid und Zinkchlorid bilden Halogen und Ammoniak, wie in den Cadmium- und Quecksilberdiamminen (s. unsere vorangehende Mitteilung), ein cäsiumchloridähnliches Gitter. Das Zink ist von zwei Halogenatomen und zwei Ammoniakgruppen tetraedrisch umgeben. Die Abstände Zn -Halogen und $Zn-NH_3$ stimmen mit den von Pauling und Huggins gegebenen Atomradien überein.

a) $Zn(NH_3)_2Cl_2$. Einer konzentrierten Lösung von $ZnCl_2 + NH_4Cl$ wurde soviel Ammoniak zugefügt, daß der Niederschlag sich wieder löste. Durch langsames Verdunsten bildeten sich schöne Kristalle von der Zusammensetzung $Zn(NH_3)_2Cl_2$.

Nach Groth haben diese Kristalle rhombisch bipyramidale Symmetrie. Das Achsenverhältnis ist:

$$a : b : c = 0,9161 : 1 : 0,9508.$$

Aus Drehdiagrammen um die drei Hauptachsen wurden die Dimensionen der Zelle bestimmt zu:

$$a = 7,78 \quad b = 8,50 \quad c = 8,08 \text{ \AA}.$$

Die Zelle enthält 4 Moleküle $Zn(NH_3)_2Cl_2$. $D_{lit.} = 2,09$; $D_{röntg.} = 2,10$.

Bestimmung der Raumgruppe. 1. Alle Reflexe hkl mit $h + k + l =$ ungerade sind ausgelöscht: die Zelle ist raumzentriert. In der rhombisch bipyramidalen Klasse kommen nur die Raumgruppen D_{2h}^{25} bis D_{2h}^{28} in Betracht.

Alle Reflexe $h0l$ mit h und l ungerade sind ausgelöscht: $D_{2h}^{28} - Imam$. Abgesehen von einigen Reflexen bei kleinem Glanzwinkel gilt $I_{hkl} = I_{h+2kl}$:

200 st	423 mst
400 st	323 m
600 ms	523 ms
800 s	723 s

Hieraus läßt sich schließen, daß die Anordnung von Zink und Chlor in der a -Richtung parameterfrei ist. Die Abweichungen werden dann durch das Ammoniak verursacht.

Aus 002 s, 004 mst, 006 —, 008 mst, 0010 — folgt, daß Zn und Cl in der c -Richtung einen Lagenunterschied von ungefähr $\frac{1}{4}$ haben.

Die Unregelmäßigkeit der Intensitäten hkl mit zunehmendem k fordert einen b -Parameter.

Diesen drei Bedingungen genügen in der Raumgruppe *Imam* zwei mögliche Lagen für Zink und Chlor:

$$(000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) +$$

$$\text{I Zn: } 4e \quad 0y_1\frac{1}{4} \quad 0, \frac{1}{2}-y_1, \frac{3}{4}$$

$$\text{Cl: } 8h \quad 0y_2z_2 \quad 0, \frac{1}{2}-y_2, \bar{z}_2 \quad 0, \frac{1}{2}-y_2, z_2+\frac{1}{2} \quad 0, y_2, \frac{1}{2}-z_2$$

$$\text{II Zn: } 4e \quad \frac{1}{4}y_10 \quad \frac{3}{4}, \frac{1}{2}-y_1, 0$$

$$\text{Cl: } 8i \quad \frac{1}{4}y_2z_2 \quad \frac{1}{4}, \bar{y}_2, z_2+\frac{1}{2} \quad \frac{1}{4}, y_2, \bar{z}_2 \quad \frac{1}{4}, \bar{y}_2, \frac{1}{2}-z_2.$$

Durch Translation $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ und Substitution $y + \frac{1}{4} = y'$, $z + \frac{1}{4} = z'$ ergibt sich, daß II mit I identisch ist, so daß wir im folgenden nur mit I zu rechnen brauchen.

Die Lage der Chloratome zwischen den Spiegelebenen (001) ermöglicht eine Einschränkung des Parameters z_2 zwischen den Werten

$$-0,03 < z_2 < +0,03.$$

Hierbei wurde der Durchmesser des Chlors $\sim 3,5 \text{ \AA}$ angenommen.

Mit dem Extremwert von z_2 ergeben sich die Grenzen von y_2 zu:

$$-0,04 < y_2 < +0,04.$$

Da die Chlorparameter wenig von 0 verschieden sind, befindet sich das Chlor in erster Näherung auf den Ecken einer achtmal kleineren Zelle $4 \times 4 \times 4 \text{ \AA}^3$. Wie bei den Quecksilber- und Cadmiumdiamminen folgt dann aus räumlichen Überlegungen, daß sich das Ammoniak im Mittelpunkt dieser kleinen »Zelle« befindet. Es kommt daher für NH_3 die Lage 8i in Betracht:

$$NH_3: 8i \quad (000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) +$$

$$x_3y_3\frac{1}{4} \quad x_3, \frac{1}{2}-y_3, \frac{3}{4} \quad \bar{x}_3y_3\frac{1}{4} \quad \bar{x}_3, \frac{1}{2}-y_3, \frac{3}{4}$$

$$\text{wo } x_3 \text{ und } y_3 \sim \frac{1}{4}.$$

Es müssen also im ganzen fünf Parameter bestimmt werden.

Bei der Berechnung wurden die Ammoniakparameter x_3 und y_3 vorläufig $= \frac{1}{4}$ angenommen. z_2 läßt sich ermitteln aus dem Äquator um [010], dessen Intensitäten, vom NH_3 abgesehen, nur von z_2 abhängen. Zwar wurde der Kristall nicht zylindrisch um diese Achse abgedreht, aber durch Zusammenfassen aller Reflexe 00l, 20l, 40l usw. zu einer Gruppe wurden Absorptionseffekte ausgeschaltet, ebenso wie der Einfluß des Ammoniaks, welches in den Strukturfaktor abwechselnd mit positivem und negativem Vorzeichen eingeht. Als Wert ergab sich

$$z_2 = 0,019 \pm 0,006.$$

Der nächste Schritt war die Bestimmung des Zinkparameters y_1 . In der ersten Schichtlinie des Drehdiagrammes um [001] ist der Einfluß des Chlors sehr gering, weil je zwei Chloratome an beiden Seiten

der Spiegelebene (001) $(\frac{1}{2} - 2z_2) \cdot c$ voneinander entfernt sind. Nach obigem Werte von z_2 beträgt der Chlorterm im Strukturfaktor für diese Schichtlinie maximal $\frac{1}{10} \cdot 8 F_{Cl}$. Variation von y_2 über den ganzen räumlich erlaubten Bereich hat also nur einen geringen Einfluß auf den Strukturfaktor. Ebenso trägt das NH_3 in dieser Schichtlinie fast nichts zu S bei (für x_3 und $y_3 = \frac{1}{4}$ ist der Beitrag = 0), so daß die Intensität der Reflexe (hkl) fast ausschließlich von der Lage der Zinkatome abhängt. Mit dem aus dieser Schichtlinie gefundenen Wert für y_1 und dem für z_2 konnte schließlich aus den anderen Schichtlinien um [001] der Parameter y_2 bestimmt werden; dabei ergab es sich als wahrscheinlich, daß auch das Ammoniakgitter ein wenig verzerrt ist. Tabelle I zeigt die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Intensitäten bei den Parameterwerten:

$$Zn: y_1 = 0,139 \pm 0,003 \quad Cl: y_2 = -0,019 \pm 0,003 \quad NH_3: x_3 \sim 0,22 \\ z_2 = 0,019 \pm 0,006 \quad y_3 \sim 0,27.$$

Tabelle I.

Drehdiagramm von $Zn(NH_3)_2Cl_2$ um [001]. CuK_α -Strahlung.

hkl	νS^2	Int.	hkl	νS^2	Int.	hkl	νS^2	Int.
110	16	mst	080	8 ₅	s	031	3	s
020	1 ₅	s	730	0	—	231	15	m
200	30	stat	280	13	s+	321	18	mst
220	41	stat	800	15	s	141	2	ss
130	0	—	660	13	ms	411	8	ms
310	3	s	570	8		051	1	sss
040	1	sss	820	5	ss	341	3	s—
400	46	st	190	0	—	431	6	s+
330	2	sss	480	14	m	251	0	—
240	2 ₅	ss	750	17 ₅		521	10	ms
420	4	s	390	0	—	161	12	ms+
150	30	mst	840	0	—	611	7	s+
510	10	ms	910	3	sss	451	0	—
440	0	—	0100	1	—	541	1	—
350	30	mst	2100	1	—	361	8	s+
060	6		930	0	—	071	7	s
530	0	—	680	10	ss+	631	6	ss
260	23	m	770	5		271	8	s
600	18 ₅	ms	590	0	—	721	8 ₅	s+
620	9	s	860	9	ss	181	2 ₅	—
170	9	s+	4100	1	ms	561	9	s+
550	18 ₅	m	1000	11		651	0	s+
460	13					471	10	
640	0	—	011	8	mst	741	1 ₅	sss—
710	2	s—	121	20	st	381	1 ₅	
370	7		211	16	st	811	4	ss—

Tabelle I (Fortsetzung).

<i>hkl</i>	νS^2	Int.	<i>hkl</i>	νS^2	Int.	<i>hkl</i>	νS^2	Int.
091	0	—	622	10	s	323	18	m
831	4	} sss—	172	3	—	143	1	—
291	0		552	0	} —	413	1	sss
671	7	sss	462	1		053	4	ss
581	2	—	642	29	} m	343	1	—
761	5	sss—	712	5		433	15	ms
491	0	—	372	3	—	253	3	sss
921	5	ss—	082	0	—	523	12	ms—
1101	1 _s	} —	732	8	ss	163	4 _s	sss
851	0 _s		282	0	—	613	1	} ss
3101	1 _s	sss	802	0	—	453	5	
941	1	—	662	1	} —	543	0	—
112	24	st	572	2		363	3	sss—
022	34	st	822	9	ss	073	4	sss
202	4	s	192	24	ms	633	12	s+
222	8	m—	482	0	—	273	3	sss
132	11 _s	m	752	1	—	723	10	s
312	8	ms	392	23	ms	183	7	} ss
042	17	m	842	21	ms	563	3 _s	
402	1	—	912	5	sss	653	3	} ss
332	15	m—	0102	3 _s	—	473	4	
242	64	stst	2102	7	sss	743	0	—
422	24	m	932	4	—	383	6	sss
152	1 _s	—	682	0	—	813	1	—
512	15	ms	772	2	—	093	0	—
442	30	} m+	592	21	ms	833	9	} s
352	3		013	1	ss	293	0	
062	1	—	123	19	mst	673	2 _s	—
532	5	ss	213	1	sss	583	6	} ss
262	0	—	033	10	ms+	763	2	
602	0	—	233	25	mst			

Bei dieser Anordnung liegen Chlor und Zink in den Spiegelebenen (100), NH_3 und Zn in den Spiegelebenen (001). Chlor und Ammoniak bilden, wie bei den Cadmium- und Quecksilberdiamminen, ein cäsium-chloridähnliches Gitter. Das Zink ist tetraedrisch umringt von je zwei Chloratomen und zwei Ammoniakgruppen. — Die Atomabstände sind:

$$Zn - Cl = 2,30 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

$$Zn - NH_3 = 2,0 \pm 0,1$$

$$Cl - NH_3 = 3,55 \pm 0,1$$

$$Cl - Cl = 3,74 \pm 0,05 \text{ (kleinster Abstand; zwischen zwei } Cl \text{ desselben Tetraeders)}$$

$$NH_3 - NH_3 \sim 3,5 \text{ (kleinster Abstand; zwischen zwei } NH_3 \text{ desselben Tetraeders).}$$

Der Abstand $Cl-NH_3$ (Mittelwert aus den vier ungleichwertigen Abständen) ist derselbe wie in $Hg(NH_3)_2Cl_2$ und $Ni(NH_3)_6Cl_2$.

Der Abstand $Zn-Cl$ ist viel kleiner als in $ZnCl_2$ (2,63 Å). Sowohl dieser Abstand wie der Abstand $Zn-NH_3$ stimmt genau mit den Atomradien für tetraedrische Umringung nach Pauling und Huggins¹⁾ überein:

$$Zn + Cl = 1,31 + 0,99 = 2,30 \text{ Å}$$

$$Zn + N = 1,31 + 0,70 = 2,01 \text{ Å}$$

$Zn(NH_3)_2Cl_2$ spaltet vollkommen nach (110), (011) und (010). Die Ebenen (110) und (011) gehen gerade zwischen den Tetraedern hindurch. Weniger leicht verständlich ist die Spaltbarkeit nach (010); man muß jedoch wohl annehmen, daß auch bei dieser Spaltung die einzelnen Tetraeder intakt bleiben.

b) $Zn(NH_3)_2Br_2$. Nach Kozik²⁾ gehören die Kristalle des $Zn(NH_3)_2Br_2$ der rhombisch bipyramidalen Klasse an. Das Achsenverhältnis²⁾ ist:

$$a : b : c = 0,9227 : 1 : 0,9556.$$

Die Gitterkonstanten sind $a = 8,12$ $b = 8,81$ $c = 8,41$ Å, welche Werte mit dem kristallographischen Achsenverhältnis übereinstimmen. Aus der Dichte²⁾ berechnet sich die Zahl der Moleküle pro Zelle zu 4. Aus der großen Ähnlichkeit der Diagramme von $Zn(NH_3)_2Br_2$ mit denen von $Zn(NH_3)_2Cl_2$ geht hervor, daß die Stoffe isomorph sind. Die systematischen Auslöschungen sind dieselben und führen also wieder zu der Raumgruppe *Imam*. Das Zink nimmt in dieser Gruppe wieder die Lage 4e, *Br* und *NH₃* die Lagen 8h bzw. 8i ein. Die erste Schichtlinie des Diagrammes um [001] ist beinahe identisch mit der des $Zn(NH_3)_2Cl_2$. Da diese Schichtlinie hier wie dort fast ausschließlich von der Streuung des Zinks herrührt, muß der Zinkparameter in beiden Stoffen ungefähr denselben Wert haben.

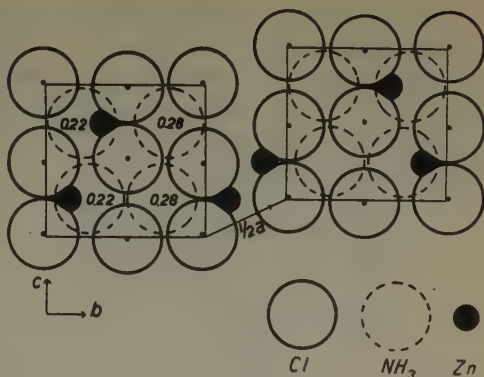


Fig. 1. Struktur des $Zn(NH_3)_2Cl_2$: die Spiegelebenen $(100)_0$ und $(100)_1$ sind gezeichnet. Zink und Chlor liegen in diesen Spiegelebenen, Ammoniak zwischen ihnen.

1) Pauling, L., und Huggins, M. L., Z. Kristallogr. 87 (1934) 205.

2) Kozik, Bull. Inst. Acad. Polon. Sci. Lettr. (A) 1982, 318.

Die Parameter wurden bestimmt aus einem Drehdiagramm um [100] eines zylinderförmigen Kristalles. Da die Ammoniakparameter neben dem schweren Brom doch nicht genau bestimmt werden können, wurden dafür die der Chlorverbindung entnommenen Werte eingesetzt. Wie aus der Tabelle II hervorgeht wurde eine gute Übereinstimmung mit den Intensitäten erhalten bei den Werten:

$$\text{Zn: } y_1 = 0,133 \pm 0,005$$

$$\text{Br: } y_2 = -0,019 \pm 0,003$$

$$z_2 = 0,016 \pm 0,003$$

$$\text{NH}_3: x_3 \sim 0,22$$

$$y_3 \sim 0,27.$$

Tabelle II.

Drehdiagramm von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ um [100]. CuK_α -Strahlung.

hkl	νS^2	Int.	hkl	νS^2	Int.	hkl	νS^2	Int.
011	21	ms	028	14	ss	114	5	ss
020	32	ms	066	11	ss	150	34	ms
002	6	s	075	26	s	143	0	—
022	190	stst	057	27	s	134	1	—
031	3	sss	084	36	ms	152	4	sss
013	0	—	091	1	—	125	7	ss
040	20	s	048	2	sss	161	15	s+
004	113	st	019	46	m	116	12	s
033	31	m—	093	0	—	154	49	m
042	112	st	039	7	sss	145	6	ss
024	39	m	0100	0	—	163	3	—
051	4	sss	077	0	—	136	18	} ms
015	46	m	086	0	—	170	25	
044	19	s+	0102	10	ss	172	17	s
053	21	s	068	14	s	127	18	s
060	20	} s	095	5	—	165	28	ms—
035	2		0010	0	—	156	0	—
006	3	sss	0210	9	} ms	181	0	—
062	33	ms	059	7		174	36	ms
026	55	m+	0104	0	—	147	3	sss
071	16	s	0111	4	—	118	3	sss
055	1	—	0410	22	ms	183	8	ss
064	29	ms				138	0	—
017	8	} m+	110	5	ss	190	5	sss
046	61		121	22	} mst	192	66	mst
073	3	sss	112	31		176	8	ss—
037	44	m—	130	2	sss	167	0	—
080	25	s	132	34	} mst	185	3	sss—
082	1	—	123	24		129	2	—
008	31	ms	141	2	sss	158	21	s

Tabelle II (Fortsetzung).

hkl	νS^2	Int.	hkl	νS^2	Int.	hkl	νS^2	Int.
194	7	ss—	233	38	m—	208	23	s
1101	3	sss	242	164	st	228	19	s
149	8	ss	224	77	mst	266	8	sss
1103	15	s	251	0	—	275	18	ss
1110	5	sss	215	46	m	257	22	s
187	19	ms	244	6	sss	284	31	s+
1310	6	ms	253	10	ss	291	2	—
178	16		260	29	ms	248	1	—
196	41	mst	235	0		219	46	m
1110	13		206	7	s	293	0	—
169	27	m	262	16		239	6	sss
1112	36	mst	226	34	ms	2100	0	—
			271	9	ss	277	0	—
211	25	ms	255	3	—	286	0	—
220	85	st	264	40	m—	2102	10	ss
202	39		217	7	mst	268	14	s
222	67	mst	246	74		295	5	—
231	12	ss	273	1	—	2010	0	—
213	0	—	237	49	m—	2210	9	s+
240	5	sss	280	19	s	259	7	
204	61	mst	282	2	—	2104	0	—

Die Anordnung ist also fast identisch mit der des $Zn(NH_3)_2Cl_2$.

Die Atomabstände sind:

$$Zn - Br = 2,38 \pm 0,06 \text{ \AA} \quad Zn - NH_3 = 2,1 \pm 0,1$$

$$Br - NH_3 = 3,7 \pm 0,1$$

$$Br - Br = 3,96 \pm 0,06 \text{ (kleinster Abstand)}$$

$$NH_3 - NH_3 \sim 3,6 \text{ (idem).}$$

Die Abstände $Zn - Br$ und $Zn - NH_3$ sind wiederum sehr klein. Auch hier lassen sie sich als Summe der »electron-pair bond«-Radien nach Pauling und Huggins auffassen:

$$Zn + Br = 1,31 + 1,11 = 2,42 \text{ \AA} \quad Zn + N = 2,0 \text{ \AA}.$$

Der für den Abstand $Br - NH_3$ angegebene Wert, Mittel aus den vier ungleichwertigen Abständen, stimmt mit dem Wert für $Br - NH_3$ in $Hg(NH_3)_2Br_2$ überein.

Amsterdam, Laboratorium für Kristallographie der Universität.

Eingegangen am 3. April 1936.

Untersuchungen über das Kristallgitter von Heteropolysäuren und deren Salzen.

3. Mitteilung¹⁾.

Beitrag zur Kenntnis der Isomorphieerscheinungen und der strukturellen Beziehungen bei den höheren Hydraten von Heteropolyverbindungen.

Von Otto Kraus in München.

A. Einleitung.

In vorliegender Arbeit werden die Untersuchungen über das Kristallgitter der höheren Hydrate von Heteropolysäuren und deren Salzen fortgesetzt. Grundsätzlich wurde für die Auffindung der strukturellen Einheit die Drehkristallmethode angewandt, obwohl dieses Verfahren bei der Unbeständigkeit der Kristalle solcher Verbindungen bisweilen auf experimentelle Schwierigkeiten stößt. Es wurde zunächst versucht, an Hand eines größeren Materials die Grenzen für die weitgehenden Isomorphieerscheinungen aus Art und Größe der strukturellen Einheit, sowie aus dem Ionen volumen der nicht komplex gebundenen Kationen abzuleiten. Dadurch konnten auch die Beziehungen zwischen den Kristallgittern der untersuchten Verbindungen erkannt werden, womit die Unterlagen für eine später aufzustellende Systematik der höheren Hydrate von Heteropolyverbindungen auf struktureller Grundlage gegeben sind. Es wurden folgende Verbindungen untersucht:

$ThSiW_{12}O_{40} \cdot 27 H_2O$	$K_4SiW_{12}O_{40} \cdot 18 H_2O$
$ThSiW_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$	$K_5BW_{12}O_{40} \cdot 18 H_2O$
$Ca_2SiW_{12}O_{40} \cdot 26 H_2O$	$H_2PW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$
$Ba_2SiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$	$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29 H_2O$
$Zn_2SiW_{12}O_{40} \cdot 27 H_2O$	
$Cu_2SiW_{12}O_{40} \cdot 27 H_2O$	
$Li_3HSiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$	
$Li_3HSiW_{12}O_{40} \cdot 26 H_2O$	

Alle in der linken Spalte aufgeführten trigonal kristallisierenden Verbindungen sind isomorph mit Aluminium-, Eisen- und Chromsilicowolframat²⁾ und gehören wie diese der Raumgruppe D_{3d}^5 an. Dadurch konnte die Ermittlung des Kristallgitters wesentlich vereinfacht werden. Das Gitter des kubisch kristallisierenden 29-Hydrates der Phosphorwolframsäure ist zwar bereits bekannt³⁾; wir haben aber zum Zweck des Vergleichs diese Verbindung in unsere Untersuchungen mit einbezogen.

1) Siehe Z. Kristallogr. (A) 91 (1935) 402 und (A) 98 (1936) 379.

2) Z. Kristallogr. (A) 98 (1936) 379.

3) Kegglin, I. F., Nature 182 (1933) 351.

B. Röntgenographische Untersuchungen.

1. Thoriumsilicowolframmat.

Je nach der Art der Darstellung erhält man zwei verschiedene Hydrate¹⁾, deren Kristalle in den Winkeln dem kubischen System sehr nahekommen. Trägt man mittels Ammoncarbonat gefälltes Thoriumcarbonat in die Lösung der Silicowolframsäure bis zur Neutralisation ein, so bilden sich bald weißlich getrübte, ziemlich beständige Kristalle des 27-Hydrats, die zwischen gekreuzten Nicols nie völlig dunkel werden. Nur bei einzelnen Kristallen löschen mehr oder weniger scharf begrenzte Partien ganz aus. Die beobachtete Sektorenbildung erinnert an jene von Alstonit oder Aragonit, doch ist die Art der Verzwillingung viel komplizierter. Diese optischen Anomalien konnten weit besser bei den wasserklaren Kristallen des 30-Hydrats beobachtet werden, die man aus einer Lösung von 1 Mol Thoriumnitrat und 1 Mol Kieselwolframsäure erhält. Auf Grund der röntgenographischen Ergebnisse wurde eine Erklärung der mannigfaltigen optischen Erscheinungen zu geben versucht.

a) $ThSiW_{12}O_{40} \cdot 27H_2O$ (trigonal; Raumgruppe D_{3d}^5). Die Kristalle zeigen wie alle folgenden 27-Hydrate die Kombination des Rhomboeders {100} mit der Basis (111). Die Doppelbrechung ist sehr schwach, positiv. Wegen der auftretenden optischen Anomalien können Rhomboeder- und Basisflächen kaum unterschieden werden, so daß die goniometrische Messung der Kristalle stark beeinträchtigt ist. Im folgenden sei das Ergebnis aus zahlreichen Messungen, das von jenem Wyruboffs stark abweicht, mitgeteilt:

	beob.	ber.
(100) : (010) =	109° 50' *	—
(100) : (111) =	71° 12'	70° 54'
α =	59° 6	

Röntgenographische Messungen: Bei der Herstellung von Drehdiagrammen um alle Kanten eines einzelnen Kristalls erhält man aus den Schichtlinien der verschiedenen Filme zweierlei Gitterkonstanten, die einander sehr ähnlich sind und den Richtungen der hexagonalen α -Achse, bzw. der Rhomboederkante zuzuordnen sind. Es sei angefügt, daß wegen der Verzwillingung vielfach die Schichtlinien für beiderlei Kanten auf einem und demselben Film zu beobachten sind. Dementsprechend finden sich auch auf dem Äquator neben den Reflexionen der Rhomboederfläche jene der Basis. Die eindeutige Zuordnung dieser Reflexionen gelingt erst durch Vergleich mit den Filmen von anderen

1) Wyruboff, G., Bull. Soc. franç. Minéral. 19 (1896) 219 und 28 (1905) 201.

27-Hydraten. Die aus den Drehspektrogrammen ermittelten Ergebnisse zeigt die folgende Aufstellung:

a_h	(aus Schichtlinien abgeleitet)	= 16,13 Å
c	(aus Äquatorreflexionen)	= 40,20 Å
a_r	(aus Schichtlinien)	= 16,29 Å
	(aus Äquatorreflexionen)	= 16,32 Å
	(aus hexagonalen Gitterkonst.)	= 16,31 Å
$d_{(100)}$		= 13,17 Å
$d_{(0001)}$		= 13,40 Å

Endgültiger Wert für die Rhomboederkante: $a_r = 16,30$ Å
zugehöriges $\alpha = 59^\circ 6'$.

Die Übereinstimmung der auf verschiedene Weise erhaltenen Gitterkonstanten a_r läßt erkennen, daß der für die Berechnungen verwendete Winkel α sich den wirklichen Verhältnissen nähert. In der strukturellen Einheit sind 2 Moleküle vom (experimentell bestimmten) spezifischen Gewicht $s = 4,04$ enthalten.

b) $ThSiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$ (trigonal; Raumgruppe D_{3d}^5). Die Kristalle des bereits von G. Wyrouboff (loc. cit.) beschriebenen Salzes weisen dieselbe Kombination wie jene der 24-Hydrate von Lithium- oder Eisen-silicowolframat auf. Unsere aus wässriger Lösung bei Zimmertemperatur anfallenden Kristalle zeigten aber die Kombination dreier Rhomboeder mit der Basis. Wegen der auffallenden Ähnlichkeit mit den oben erwähnten 24-Hydraten analysierten wir dieses Salz mit dem Ergebnis, daß man es tatsächlich mit einem 30-Hydrat zu tun hat¹⁾. Die goniometrische Messung führte zu ähnlichen Winkelwerten, wie sie Wyrouboff angibt. In die Winkeltabelle ist das neu auftretende Rhomboeder (211) einbezogen:

	beob.	ber.
(110) : (101) =	90° 26'*	—
(100) : (111) =	70 35	70° 44'
(100) : (010) =	109 48	109 40
(110) : (111) =	55 2	55 2
(211) : (111) =	35 38	35 33
(211) : (121) =	60 26	60 28
(100) : (211) =	35 39	35 11
	$\alpha = 59$ 30.	

Die Winkel zwischen den Flächen (110) und (101), sowie (211) und (121) zeigen die große Ähnlichkeit mit den Winkeln der kubischen Kombination $\{100\} + \{111\} + \{110\}$. Dabei entsprechen die durch die beiden Flächen-

1) Analyse: es wurden in Prozenten gefunden: für $SiO_2 + WO_3$: 77,88 (ber. 77,95), für ThO_2 7,30 (ber. 7,24) und für H_2O 14,95 (ber. 14,82).

paare bestimmten Zonen der Würfelzone bzw. der hexagonalen Zone des Rhombendodekaeders.

α) Röntgenographische Messungen: Eine Laueaufnahme senkrecht (0001) bestätigt die bereits bei Aluminiumsilicowolframat¹⁾ beobachtete Symmetrie D_{3d} . Verfährt man bei der Herstellung der Drehspektrogramme für die Hauptkanten in derselben Weise wie bei dem 27-Hydrat, so kann der Fall eintreten, daß für einen einzelnen Kristall Filme mit α_r oder α_h als Drehungsachse und den Flächen (100) bzw. (111) als Grundflächen für die Schwenkung nicht zu unterscheiden sind. Die Kristalle müßten demnach dem kubischen System angehören, wobei dann jedesmal um die Richtung [110] mit (111) als Reflexionsfläche gedreht wurde. Es würde sich der bemerkenswerte Fall ergeben, daß ein Kristall, der in seinen Winkeln meßbare Abweichungen vom kubischen System aufweist, sich gegenüber den Röntgenstrahlen wie ein kubischer Kristall verhält. Nachdem aber Kristalle, die etwa infolge mimetischer Verzwillingung optisch anomal sind, nur dann Röntgenogramme der vorgetäuschten höheren Symmetrie ergeben, wenn sie auch in ihren Winkeln mit diesem System übereinstimmen, so liegt die Vermutung nahe, daß die oben erwähnte Identität von Röntgenogrammen verschiedener Drehungsachsen und Reflexionsflächen auf eine Wachstumseigenart der Kristalle zurückzuführen ist. In Wirklichkeit müssen also diese Kristalle trigonal sein, denn die Berechnung dieser Röntgenogramme unter Annahme kubischer Symmetrie führte zu einem Unterschied von 0,17 Å für die aus $P_{[110]}$ und andererseits aus den Reflexionen (111) ermittelte a -Achse. Diese Differenz liegt aber nicht mehr innerhalb der Fehlergrenzen. Um nun die Komplikationen, die durch die Verzwillingung hervorgerufen werden, nach Möglichkeit auszuschalten, haben wir zahlreiche Aufnahmen α_r (100) und α_h (0001) von verschiedenen Kristallen hergestellt²⁾. Beim Vergleich ergibt sich, daß bei einigen dieser Röntgenogramme auf dem Äquator dicht neben den bisher beobachteten Reflexionen neue Einstichpunkte auftreten. Außerdem konnte bei genauer Vermessung der Schichtlinien ein geringer Unterschied in den Identitätsabständen auf den zugehörigen Drehrichtungen erkannt werden. Es ist also die Kristallsymmetrie auch in bezug auf das röntgenographische Ergebnis trigonal, und es erhebt sich nun die Frage, worin die Ursachen für das eigentümliche optische und röntgenoptische Verhalten liegen. Der Erörterung dieser Frage schicken wir das Ergebnis der röntgenographischen Messungen voraus.

1) Z. Kristallogr. (A) 93 (1935) 379.

2) Auch Drehdiagramme $a\sqrt{3}$ (0001) und c_h (4010) führten nicht zu eindeutigen Ergebnissen.

Die gegenseitige Zuordnung von Äquatorreflexionen und Schichtlinienabständen ist wegen der starken Annäherung an das kubische System mit Schwierigkeiten verbunden. Dazu kommt noch, daß die Reflexionen auf dem Äquator in ihren Abständen überraschende Ähnlichkeit mit jenen von (100) und (111) des 27-Hydrats zeigen. Ob man es aber hier, wie bei Chromsilicowolframat, mit einer lamellaren Verwachsung mit dem niedrigeren Hydrat zu tun hat, kann mit Sicherheit nicht entschieden werden¹⁾. Es ist aber immerhin möglich, daß die Abstände $d_{(100)}$ und $d_{(111)}$ trotz der zusätzlichen Einlagerung von H_2O -Gruppen ähnlich bleiben, denn im Molekül beider Hydrate ist wegen der Vierwertigkeit des Thoriums nur 1 Ion vom Radius 1,10 Å enthalten. Im Calciumsilicowolframat sind dagegen 2 Ca-Ionen mit dem ähnlichen Radius 1,06 Å enthalten, und es kann nun angenommen werden, daß im analogen 27-Hydrat von Thoriumsilicowolframat die vorhandene Gitterlücke mit H_2O -Molekeln aufgefüllt werden kann, ohne daß in den Dimensionen der Netzebenenabstände größere Änderungen auftreten. Es ist also weniger wahrscheinlich, daß das niedrigere Hydrat wie bei Chromsilicowolframat am Aufbau des Kristalls teilnimmt. Unter der Annahme, daß es sich also lediglich um kompliziert zusammengesetzte Kristalle ein und desselben Hydrats handelt, führte die Berechnung der Gitterkonstanten zu folgenden Ergebnissen:

Die hexagonalen Gitterkonstanten, aus Schichtlinien bzw. den Reflexionen von (111) berechnet, sind:

$$\begin{aligned} a_h &= 16,23 \text{ Å} \\ c_h &= 40,20 \text{ Å} \end{aligned}$$

Aus den Äquatorreflexionen ergeben sich die Netzebenenabstände für (100) und (111) zu

$$\begin{aligned} d_{(100)} &= 13,22 \text{ Å} \\ d_{(111)} &= 13,40 \text{ Å} \end{aligned}$$

Unter Verwendung von $d_{(100)}$ und $\alpha = 59^\circ 30'$ ermittelt sich die Rhomboederkante zu $P_{[100]} = 16,30 \text{ Å}$; dieses Ergebnis stimmt mit den aus Schichtlinien bzw. aus den hexagonalen Gitterkonstanten erhaltenen Werten 16,38 Å und 16,34 Å noch hinreichend überein, so daß die strukturelle Einheit sich durch die Konstanten

$$\begin{aligned} a_r &= 16,35 \text{ Å} \\ \text{und } \alpha &= 59^\circ 30' \text{ kennzeichnet.} \end{aligned}$$

Für die Kante des Rhomboeders {110} wurde aus Schichtlinien 23,03 Å gemessen, während die Berechnung aus den Äquatorreflexionen

¹⁾ Z. Kristallogr. (A) 93 (1936) 379.

von (110) 22,98 Å ergibt. Wir haben dieselbe Kante mit $a_r = 16,35$ Å und dem zugehörigen Winkel α kontrolliert. Der errechnete Wert $P_{[110]} = 23,04$ Å deutet an, daß die für $P_{[100]}$ angegebene Gitterkonstante doch richtig erkannt wurde.

Die Gitterkonstanten a_h und a_r sind also außerordentlich ähnlich und würden im Falle eines kubischen Kristalls der Richtung [110] angehören. Berechnet man aus beiden versuchsweise die Würfelkante, so unterscheiden sich die beiden Werte 22,95 Å und 23,12 Å nur um 0,17 Å = 0,7%.

In der strukturellen Einheit sind zwei (2,02) Moleküle $ThSiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$ vom spezifischen Gewicht $s_{exp.} = 4,02$ enthalten.

β) Kristallbau und optische Anomalien. Bei Thoriumsiliowolframat sind die optischen Anomalien wahrscheinlich allein der Pseudosymmetrie zuzuschreiben, die sich in dem Bestreben auswirkt, durch mannigfaltige zwillingsartige Verwachsung stark pseudokubische Kristalle zu bilden. Die Vermutung, daß es sich bei den Kristallen um eine ähnliche Wachstumserscheinung handelt, wie wir sie bereits bei den Hydraten von Chromsiliowolframat beobachteten, konnte aus der Art der Drehspektrogramme bestätigt werden: Während dort zweierlei stofflich zusammengehörige Hydrate lamellare Verwachsungen parallel (111) eingingen, tritt hier der Fall ein, daß sich Netzebenenpakete (111) und solche (100) beim Wachstum ein und desselben Kristalls gegenseitig überlagern. Damit im Zusammenhang steht die oben erwähnte Beobachtung, daß ein Kristall dann nur immer die Reflexionen der Rhomboederfläche (100) zeigt, wenn diese Ebene beim Wachstum gegenüber der Ebene (111) zufällig im Vorrang war. Bei anderen Kristallen können andererseits dieselben Rhomboederflächen, die morphologisch richtig erkannt wurden, die Reflexionen der Basis ergeben, wenn diese Fläche bei der Kristallisation zuletzt aufgelegt wurde. Derart aufgebaute Kristalle müßten sich zwischen gekreuzten Nicols wie folgt verhalten: Flächen (100) und (111) dürfen sich im parallelen Licht nicht mehr unterscheiden; im einfachsten Falle muß eine ursprüngliche Wachstumsfläche (111) bei Einlagerung von Rhomboederlamellen (100) die Auslöschungsrichtungen dieser Lamellen zeigen, während im umgekehrten Falle die optischen Erscheinungen normal bleiben müssen. Ferner dürfte ein auf (111) liegender Kristall bei allseits gleichmäßiger Einlagerung von Rhomboederflächen in die Auflagefläche, wobei also diese Flächen jeweils um 120° gegeneinander gedreht sind, beim Drehen des Präparats nicht mehr auslöschen. Diese Beobachtung konnte tatsächlich bei vielen Kristallen gemacht werden. Eine Bestätigung für diese Erscheinung ist dadurch gegeben, daß solche immer

hell bleibende Flächen trotz eingelagerter (111)-Lamellen nie ein Achsenbild zeigen, weil dieses jeweils durch eine in Hellstellung befindliche Rhomboederfläche zum Verschwinden gebracht wird. Erfolgt die Überlagerung nur von einer Seite her, etwa in der Zone der Flächen (100):(111), so ist ein Achsenbild bei Dunkelstellung leicht zu beobachten. Sobald man aber den Kristall dreht, verschwindet das Bild, weil es nun vom System der aufhellenden Rhomboederlamellen überstrahlt wird. Diese Deutung würde auch für den Fall gelten, daß das niedrigere Hydrat in lamellaren Schichten am Aufbau der Kristalle des 30-Hydrats teilnimmt.

Die gegenseitige Überlagerung von (100)- und (111)-Flächen bewirkt auch die bei den meisten Kristallen sichtbare Zwillingslamellierung, welche parallel den Schenkeln eines gleichseitigen Dreiecks verläuft, das von den Richtungen der hexagonalen a -Achsen gebildet wird. Die zusätzliche, fast durchweg vorkommende Teilung der Kristalle in mehr oder weniger regelmäßige Sektoren ist als Folge der Pseudosymmetrie bereits von anderen Stoffen her bekannt.

2. Calciumsilicowolframat $Ca_2SiW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$ (trigonal; Raumgruppe D_{3d}^5).

Die Kristalle zeigen dieselbe Kombination wie jene von Thorium-silicowolframat-27-Hydrat. Doppelbrechung äußerst schwach, positiv. Die Winkelmessungen stimmen mit jenen von Wyrouboff überein. In der molekularen Einheit sind auf Grund unserer Wasserbestimmungen nur $26H_2O$ enthalten (gef.: 13,75%; ber.: 13,68% H_2O). Die Kristalle verwittern außerordentlich rasch.

Aus Drehspektrogrammen a_r (100) und a_h (0001) errechnen sich folgende Gitterkonstanten:

a_h	(aus Schichtlinien abgeleitet)	= 15,44 Å
c	(aus Äquatorreflexionen)	= 40,92 Å
a_r	(aus Schichtlinien)	= 16,30 Å
	(aus Äquatorreflexionen)	= 16,26 Å
	(aus a_h und c)	= 16,30 Å
$d_{(100)}$		= 12,72 Å
$d_{(0001)}$		= 13,64 Å

Die trigonale Elementarzelle mit der Kante $a_r = 16,28$ Å und dem Winkel $\alpha = 56^\circ 32'$ enthält zwei Moleküle vom (experimentell bestimmten) spez. Gewicht $s = 3,98^1$.

¹) Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts von spezifisch schweren, leicht verwitternden Substanzen können im allgemeinen nur Näherungswerte erzielt werden.

3. Bariumsilicowolframat $Ba_2SiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ (trigonal; Raumgruppe D_{3d}^5).

In der Literatur ist bisher nur ein 24-Hydrat bekannt. Für uns war es von Interesse, ob eine höhere Hydratstufe existiert und wir versuchten deshalb ein 27-Hydrat darzustellen. Wir erhielten schließlich aus der fast neutralen Lösung Kristalle von derselben Kombination wie die der anderen 27-Hydrate. Das Ergebnis zweier Wasserbestimmungen mit 12,03% H_2O im Mittel (das 24-Hydrat verlangt 12,07%) zeigte an, daß ein 27-Hydrat offenbar nicht gebildet wird. Da die Kristalle im Goniometer sehr scharfe Reflexe gaben, soll das Ergebnis der Winkelmessung mitgeteilt werden:

	beob.	ber.
(100) : (111) =	71° 47'*	—
(100) : (010) =	110° 34'	110° 42'
α =	56° 52'.	

Aus Drehspektrogrammen¹⁾ wurden folgende Gitterkonstanten abgeleitet:

a_h	(aus Schichtlinien berechnet)	= 15,23 Å
c	(aus Äquatorreflexionen)	= 40,85 Å
a_r	{(aus Äquatorreflexionen)	= 16,21 Å
	{(aus a_h und c)	= 16,21 Å
$d_{(100)}$		= 12,70 Å
$d_{(0001)}$		= 13,62 Å

Die strukturelle Einheit enthält zwei Moleküle.

 4. Zinksilicowolframat $Zn_2SiW_{12}O_{40} \cdot 27H_2O$ (trigonal; Raumgruppe D_{3d}^5).

Aus dem Winkel (100) : (111) = 71° 46' errechnet sich α des Grundrhomboeders zu 56° 54' ²⁾.

Tabelle der Gitterkonstanten:

a_h	(aus Schichtlinien abgeleitet)	= 15,60 Å
c	(aus Äquatorreflexionen)	= 41,10 Å
a_r	{(aus Äquatorreflexionen)	= 16,38 Å
	{(aus a_h und c)	= 16,40 Å
$d_{(100)}$		= 12,83 Å
$d_{(0001)}$		= 13,70 Å

1) Drehspektrogramme $a_h(0004)$ weisen in den Schichtlinien erhebliche Störungen auf. Der für a_h angegebene Wert ist das Mittel aus mehreren Messungen an verschiedenen Filmen.

2) Die übrigen Daten siehe Wyrouboff, G., Bull. Soc. franç. Minéral. 19 (1896) 219.

Im Elementarbereich mit den Dimensionen $a_r = 16,39 \text{ \AA}$ und $\alpha = 56^\circ 54'$ sind zwei Moleküle vom spez. Gewicht $s_{\text{exp.}} = 4,00$ enthalten.

5. Kupfersilicowolframat $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (trigonal; Raumgruppe D_{3d}^5).

Die rasch verwitternden blauen Kristalle bekommen bald nach der Entfernung aus der Mutterlauge zahlreiche Risse. Diese zeichnen sich auf den Rhomboederflächen meist als ein System mehr oder weniger paralleler Linien ab, welche im wesentlichen der Kante (100) : (111) parallel verlaufen. Auf der Basis dagegen bilden sie eine Art Gitterwerk, dessen Elemente ungefähr der Begrenzung parallel sind. Noch bevor die Verwitterung einsetzt, verschwindet indes ein großer Teil der Risse wieder, so daß die Kristalle ihr ursprüngliches Aussehen annehmen. Diese Beobachtung wurde bei fast allen untersuchten Kristallen gemacht. Die röntgenographische Messung führt zu folgenden Ergebnissen¹⁾:

a_h	(aus Schichtlinien abgeleitet)	$= 15,64 \text{ \AA}$
c	(aus Äquatorreflexionen)	$= 41,22 \text{ \AA}$
a_r	(aus Schichtlinien)	$= 16,45 \text{ \AA}$
	(aus Äquatorreflexionen)	$= 16,47 \text{ \AA}$
	(aus a_h und c)	$= 16,44 \text{ \AA}$
$d_{(100)}$		$= 12,78 \text{ \AA}$
$d_{(0001)}$		$= 13,73 \text{ \AA}$

Die strukturelle Einheit mit $a_r = 16,46 \text{ \AA}$ und $\alpha = 56^\circ 10'$ enthält zwei Moleküle vom spez. Gewicht $s_{\text{exp.}} = 3,97$.

6. Lithiumsilicowolframat.

Im Gegensatz zu den Angaben Wyruboffs (l. c) erhält man aus der wässrigen Lösung Kristalle der einfachen Kombination, aus der schwach salpetersauren Lösung dagegen Kristalle von der Form des trigonalen Säurehydrats, die von Wyruboff analysiert und als 24-Hydrat gekennzeichnet wurden.

a) 26-Hydrat (trigonal, Raumgruppe D_{3d}^5). Die bisweilen schwach-violetten, sehr leicht verwitternden Kristalle, die eine ziemlich starke negative Doppelbrechung zeigen, sind wahrscheinlich identisch mit dem von P. Freundler²⁾ beschriebenen Salz $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$. Von uns mehrfach ausgeführte Wasserbestimmungen mit dem Ergebnis 13,88% H_2O sprechen aber für ein 26-Hydrat (H_2O ber. = 13,90%).

1) Die übrigen Daten siehe Wyruboff, G., Bull. Soc. franç. Minéral. 19 (1896) 249.

2) Freundler, P., Ménager, Y., C. r. 182 (1926) 1160.

	beob.	ber.
(100) : (111) =	71° 54'*	—
(100) : (010) =	110° 44'	110° 48'
α =	56° 34'.	

Röntgenographische Ergebnisse:

a_h =	15,56 Å
c =	41,10 Å
a_r { (aus Schichtlinien abgeleitet) =	16,34 Å
(aus Äquatorreflexionen) =	16,33 Å
(aus a_h und c) =	16,37 Å
$d_{(100)}$ =	12,73 Å
$d_{(0001)}$ =	13,70 Å

In der durch die Konstanten $a_r = 16,35$ Å und $\alpha = 56^\circ 34'$ gekennzeichneten Gittereinheit sind zwei Moleküle enthalten.

b) 24-Hydrat (trigonal, Raumgruppe D_{3d}^5). G. Wyrouboff hat dieses Salz bereits beschrieben. Die Verwendung seiner Winkelmessungen für die Berechnung der Kante des Grundrhomboeders aus den Reflexionen ($h00$) führt zu keinem befriedigenden Ergebnis; wir haben deshalb die rasch verwitternden Kristalle neu vermessen und finden Abweichungen von seinen Angaben.

	beob.	ber.
(100) : (111) =	71° 6'*	—
(100) : (010) =	110° 8'	110° 12'
(110) : (111) =	55° 28'	55° 36'
(110) : (101) =	91°	91° 12'
α =	58° 36'.	

Aus den Drehspektrogrammen ermitteln sich folgende Gitterkonstanten:

a_h (aus Schichtlinien abgeleitet) =	15,56 Å
c (aus Äquatorreflexionen) =	38,90 Å
a_r { (aus Schichtlinien) =	15,80 Å
(aus Äquatorreflexionen) =	15,84 Å
(aus a_h und c) =	15,78 Å
$d_{(100)}$ =	12,70 Å
$d_{(110)}$ =	11,08 Å
$d_{(0001)}$ =	12,97 Å

In der strukturellen Einheit mit $a_r = 15,80$ Å und $\alpha = 58^\circ 36'$ sind zwei Moleküle enthalten.

Die Frage nach der molekularen Einheit ist auf Grund der chemischen Analyse nicht mit Sicherheit zu beantworten. Aus strukturellen Gründen¹⁾ kommt dem Lithiumsilicowolframat wahrscheinlich die Formel $Li_3HSiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ zu. Gegenüber dem neutralen Salz beträgt der Unterschied im Lithiumgehalt etwa 0,4%, während jener für den Wassergehalt noch innerhalb der Fehlergrenzen bleibt. Wyruboff beschreibt neben einem neutralen Salz von der Zusammensetzung $Li_4SiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ Mischkristalle von Lithiumsilicowolframat mit der freien Säure, die er aus einer Mischung 2:1 der beiden Komponenten erhalten hat. Er hat solche Kristalle analysiert; das Ergebnis (76,72% Lithiumsilicowolframat und 23,28% Silicowolframsäure) läßt vermuten, daß es sich nicht um Mischkristalle handelt, sondern um eine definierte chemische Verbindung von der Zusammensetzung $Li_3HSiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$. Die Prozentzahlen für die Bestandteile dieser molekularen Einheit stehen mit seinem Analysenergebnis in Einklang.

$Li_3HSiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$	ber.	Wyruboff
3 Li_2O	1,35	1,38
2 SiO_2	1,81	85,46
24 WO_3	83,59	
49 H_2O	13,25	
	100,00	100,00

Die weitgehende Winkelähnlichkeit der Kristalle mit jenen des früher beschriebenen Eisensilicowolframats (24-Hydrat) erlaubt die Herstellung von Mischkristallen.

7. Kaliumsilicowolframat $K_4SiW_{12}O_{40} \cdot 18H_2O$.

Von den Metallen Kalium, Natrium und Lithium vermag nur das Silicowolframat des Lithiums sich dem bisher beschriebenen Gittertyp anzupassen. Kalium- und Natriumsilicowolframat bilden anders geartete Gitter. Von den Natriumsalzen kristallisiert die höchste Hydratstufe triklin, während das Kaliumsalz die Kombination des hexagonalen Prismas (10 $\bar{1}$ 0) mit der Pyramide (10 $\bar{1}$ 1) zeigt. Die unbeständigen, stark lichtbrechenden, säuligen Kristalle drehen die Ebene des polarisierten Lichts (Wyruboff). Sie müssen demnach piezoelektrisch sein, doch ist der Nachweis wegen des beim Versuch auftretenden starken Mikrophon-effekts nicht eindeutig.

Die Gitterkonstante a_h lieferten die Äquatorreflexionen von Dreh-spektrogrammen um die c -Achse als Drehungsachse und (10 $\bar{1}$ 0) bzw. (11 $\bar{2}$ 0)

¹⁾ Die Frage nach der Struktur der trigonal kristallisierenden Verbindungen soll in einer späteren Arbeit im Zusammenhang erörtert werden.

als Grundfläche für die Schwenkung. Der Wert für c wurde aus einem Film mit den Reflexionen von (0001) auf der Nullschichtlinie bestimmt. Die Kontrolle für die Ordnungen der Reflexionen ergaben jeweils die Schichtlinienabstände.

Gitterkonstanten	aus Schichtlinien	aus Äquatorreflexionen	berechnet
a_h	18,97 Å	19,00 Å	—
c	12,62 Å	12,58 Å	—
$a\sqrt{3}$	32,80 Å	—	32,90 Å
Kante (10 $\bar{1}$ 1) : (01 $\bar{1}$ 1) $= \sqrt{a^2 + c^2}$	22,76 Å	—	22,72 Å
Kante (40 $\bar{1}$ 1) : ($\bar{1}$ 101) $= \sqrt{3a^2 + c^2}$	35,02 Å	—	35,20 Å

Aus dem Winkel (10 $\bar{1}$ 1) : (01 $\bar{1}$ 1) = 35° 16' ergibt sich das Achsenverhältnis

$$a : c = 1 : 0,6594,$$

das mit dem aus den Gitterkonstanten $a = 19,00$ Å und $c = 12,58$ Å ermittelten Verhältnis $a : c = 1 : 0,6621$ hinreichend übereinstimmt.

Die Länge der Kante (10 $\bar{1}$ 1) : ($\bar{1}$ 101) = $\sqrt{3a^2 + c^2}$ läßt die Zugehörigkeit zur hexagonalen Translationsgruppe Γ_h erkennen. Wegen der bereits erwähnten Unbeständigkeit der Kristalle war es vorläufig nicht möglich Schliffe parallel (0001) herzustellen, um die Kristalle mittels einer Laueaufnahme auf trigonale oder hexagonale Symmetrie zu prüfen. Dadurch wird die Bestimmung von Kristallklasse und Raumgruppe wesentlich beeinträchtigt. Wegen der Erscheinung der Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes lassen sich jedoch die möglichen Kristallklassen für das hexagonale System auf die Klassen C_6 (hexagonal-pyramidal) und D_6 (hexagonal-trapezoedrisch), für die Annahme des trigonalen Systems auf C_3 (trigonal-pyramidal) und D_3 (trigonal-trapezoedrisch) einschränken.

Die auf den Filmen a (0001) und c (10 $\bar{1}$ 0) mit Hilfe der quadratischen Gleichung

$$\sin^2 \vartheta = 0,00219 (h^2 + i^2 + li) + 0,003746 \cdot l^2$$

indizierten Reflexe ermöglichen durch die beobachteten Auslöschungsgesetze eine weitere Auswahl innerhalb der den möglichen Kristallklassen angehörenden Raumgruppen. Es wurden folgende Reflexe gefunden:

0003	0006	0009;					
1010	2020	4040	5050	6060	7070	8080;	
1120	2240	3360;					
1340	1560	1670	1780	1890;			
1011	1014	1015	101,10	101,11;			
2023	3031	3033	4042	4043	5053	6061	6062;
1233	1342	1343	1345	1452	1453	1561	1562;
1671	1673	1781	1782	2242	2352	2462	2571.

Aus der Art der Reflexe wird die bereits festgestellte Translationsgruppe Γ_h noch einmal bestätigt. Die Reflexionen der Basis treten erst in dritter Ordnung auf. Somit verbleiben nur noch C_6^5 , D_6^5 , D_3^3 , D_3^4 und C_3^3 als mögliche Raumgruppen.

Spezifisches Gewicht $s = 4,23^1$). Die Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 19,00 \text{ \AA}$ und $c = 12,58 \text{ \AA}$ enthält 3 Moleküle der Zusammensetzung $K_4SiW_{12}O_{40} \cdot 18H_2O$. Auf Grund der Analyse Marignacs²⁾ mit dem Ergebnis 5,62% K_2O als Mittel aus 4 verschiedenen Bestimmungen muß die Formel $K_4SiW_{12}O_{40} \cdot 18H_2O$ als richtig angesehen werden (K_2O ber. = 5,60%).

8. Kaliumborwolframat $K_5BW_{12}O_{40} \cdot 18H_2O$

zeigt in Winkeln, chemischer Zusammensetzung und optischem Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Kaliumsalz der Silicowolframsäure. Die Isomorphie beider Salze konnte durch Messung der Gitterkonstanten bestätigt werden. Entsprechende Filme sind nahezu identisch.

Die Gitterkonstanten, die aus Schichtlinien und Äquatorreflexionen ermittelt wurden, sind $a = 19,00 \text{ \AA}$ und $c = 12,50 \text{ \AA}$.

Das aus diesen Konstanten berechnete Achsenverhältnis $c/a = 0,658$ stimmt mit dem von Wyruboff angegebenen $c/a = 0,652$ gut überein. Beim Vergleich der Filme ist ein Unterschied bezüglich der Größe der a -Achse gegenüber Kaliumsilicowolframat nicht festzustellen. Dagegen ist der geringe Unterschied in der c -Achse deutlich zu erkennen. Raumgruppe wie bei Kaliumsilicowolframat.

9. Phosphorwolframsäure $H_3PW_{12}O_{40} \cdot n H_2O$.

Von der Phosphorwolframsäure sind mehrere Hydratstufen bekannt, die sich aber alle, insofern es sich um Kristallisationen aus wässriger oder mit Salpetersäure versetzter Lösung handelt, auf vier wohldefinierte Verbindungen zurückführen lassen. Der höchsten Hydratstufe mit $29H_2O$

1) Bei der geringen Größe und der Unbeständigkeit der Kristalle ist die Bestimmung des spezifischen Gewichts mit dem Pyknometer mit Ungenauigkeiten behaftet. 2) de Marignac, Œuvres compl. 2 (1860—87) 167.

steht ein 5-Hydrat gegenüber, das man nach Keggins¹⁾ durch Entwässerung der kubischen Kristalle unter Beobachtung besonderer Bedingungen erhält. Die intermediären Hydrate können nicht durch kontinuierliche Entwässerung hergestellt werden, weil z. B. die Bildungsbedingungen für das rhombische Hydrat jenen für die trigonal kristallisierende Säure so ähnlich sind, daß man Mischungen beider Hydrate erhält. Das Entwässerungsverfahren kann also nur für die Herstellung eines stabilen Endzustandes angewandt werden. Die bei Beobachtung bestimmter Bedingungen aus den Lösungen gewonnenen Kristalle sind chemisch einheitliche Individuen.

Wir konnten bei unseren Versuchen vier verschiedene Kristallisationen erhalten. In der wässrigen Lösung der Säure bilden sich neben den Oktaedern des 29-Hydrats sehr kleine pseudokubische Kristalle von der Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot 30H_2O$, die dem triklinen System angehören. Dieses bisher unbekannte Hydrat ist isomorph mit den früher erwähnten triklinen Kristallen von Kieselwolframsäure $2SiO_2 \cdot 24WO_3 \cdot 30H_2O$, über die in einer weiteren Mitteilung berichtet wird. Solche triklinen Kristalle von Phosphorwolframsäure erhält man bisweilen in größeren Individuen aus schwach salpetersäurehaltiger Lösung bei Zimmertemperatur.

Steigt der Gehalt der Lösung an Salpetersäure, so erhält man ein trigonal kristallisierendes Hydrat von der Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot 51H_2O$ in großen Kristallen, die mit jenen des 24-Hydrats von Kieselwolframsäure isomorph sind. Läßt man nun eine solche Lösung weiter abdunsten, so wandeln sich die trigonalen Kristalle in ein Aggregat von rhombischen Prismen der Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot 45H_2O$ ²⁾ um. Daneben können wiederum die kleinen triklinen Kristalle auftreten, die vielfach auch in die Auflageflächen der großen rhombischen und trigonalen Kristalle eingewachsen sind.

Wir haben zur strukturellen Kennzeichnung der beobachteten Hydrate aus Drehspektrogrammen die Gitterkonstanten ermittelt.

a) $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot 61H_2O$ oder $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$. Die Gitterkonstante der leicht verwitternden oktaedrischen Kristalle wurde bereits von Keggins³⁾ angegeben, die von uns mit $a = 23,30 \text{ \AA}$ bestätigt werden kann. In der flächenzentrierten strukturellen Einheit sind 8 Moleküle vom berechneten spez. Gewicht $s = 3,579$ enthalten. Die Bestimmung von s mit dem Pyknometer ergab $s = 3,623$.

1) Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 75.

2) Vorläufige Gitterkonstanten für die strukturelle Einheit (Translationsgruppe Γ_0): $a = 20,82 \text{ \AA}$, $b = 13,07 \text{ \AA}$, $c = 18,98 \text{ \AA}$. 3) Nature **132** (1933) 351.

b) $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot 51H_2O$ oder $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ (trigonal; Raumgruppe D_{3d}^5). Der Wassergehalt dieser Säure ist durch die chemische Analyse nicht eindeutig festzustellen. Die morphologische Analogie mit dem 24-Hydrat der Kieselwolframsäure läßt auf ein 24-Hydrat schließen, doch steht das Ergebnis der Bestimmung des Wassergehalts mit dieser Vermutung in Widerspruch. Wir fanden im Mittel 14,42% H_2O , die einem 25-Hydrat entsprechen (H_2O ber. 14,32%). Wahrscheinlich aber sind die für die höheren Hydrate der freien Säuren durchwegs zu hoch angegebenen Zahlen für den Wassergehalt der Methodik zuzuschreiben. Größere Kristalle, bei denen die Gefahr der Verwitterung bei der Einwaage wegen der geringeren Oberfläche nicht so groß ist, geben regelmäßig — offenbar wegen eingeschlossener Mutterlauge — zu hohe Werte. Andererseits können die Kristalle vor der Einwaage nicht vollkommen getrocknet werden, weil dadurch von vornherein die Möglichkeit der Verwitterung gegeben ist. Keggins und Bragg¹⁾ haben für die oben angeführte, kubisch kristallisierende Phosphorwolframsäure die Zahl der in der Gittereinheit vorhandenen Wassermoleküle aus der Kristallstruktur abgeleitet; sie finden (pro Formeleinheit) ein Molekül H_2O weniger als man durch die Analyse ermitteln kann. Unsere Bestimmungen für die oktaedrischen Kristalle ergaben im Mittel 16,64% H_2O , entsprechend 16,58%, die die Formel $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$ verlangt. Vielleicht ist auch bei der Besonderheit in der Kristallstruktur von Heteropolyverbindungen eine zusätzliche, nicht strukturell bedingte Einlagerung von H_2O -Molekülen möglich. Dem in P. Groths Chemischer Krystallographie²⁾ angegebenen Wassergehalt für die trigonal kristallisierende Säure liegt offenbar ein Irrtum zugrunde.

Um einen Vergleich mit dem bisher beschriebenen trigonalen Silicowolframat durchführen zu können, muß die bei P. Groth gewählte Aufstellung der Kristalle abgeändert werden; die Rhomboeder $\{11\bar{1}\}$ und $\{400\}$ bekommen nun die Symbole $\{100\}$ und $\{110\}$:

$$\begin{aligned}(100) : (111) &= 71^\circ 8' \\ (110) : (111) &= 55^\circ 36' \\ (100) : (010) &= 110^\circ 2' \\ (110) : (101) &= 91^\circ 13' \\ \alpha &= 58^\circ 35'.\end{aligned}$$

Die aus den Drehspektrogrammen berechneten Gitterkonstanten zeigt die folgende Tabelle:

1) Proc. Roy. Soc. of Edinburgh LV (1934—35) 62.

2) Groth, P., Chem. Krystallographie I (1906) 130.

a_h	(aus Schichtlinien abgeleitet)	= 15,60 Å
c	(aus Äquatorreflexionen ber.)	= 39,78 Å
a_r	{(aus Äquatorreflexionen abgeleitet)	= 15,96 Å
	{(aus den hexagonalen Gitterkonst. ber.)	= 16,03 Å
$d_{(100)}$		= 12,80 Å
$d_{(110)}$		= 11,16 Å
$d_{(111)}$		= 13,26 Å

In der strukturellen Einheit ($a = 16,0$ Å, $\alpha = 58^\circ 35'$) sind zwei (1,98) Moleküle von der Form $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ und dem spez. Gewicht $s_{\text{exp.}} = 3,90$ enthalten. Unter der Annahme eines 25-Hydrats berechnet sich Z zu 2,00.

C. Allgemeine Ergebnisse.

1. Die strukturellen Beziehungen zwischen den kubischen und trigonalen Kristallen der untersuchten Verbindungen.

Wir betrachten zunächst die trigonal kristallisierenden Silicowolframate. Sie lassen sich in zwei Gruppen einteilen: in eine solche, die streng isomorph mit der freien Säure ist (24-Hydrate), und in eine zweite Gruppe, die nur die Kombination des Grundrhomboeders $\{100\}$ mit der Basis zeigt (27- und 28-Hydrate). Die Glieder der 2. Gruppe zeichnen sich also durch einen höheren Wassergehalt aus. Über die Isomorphie zwischen Vertretern beider Gruppen wurde kürzlich berichtet¹⁾.

Der Vergleich von Kristallen der trigonalen Reihe mit den kubischen Kristallen des Berylliumsilicowolframats ($a = 23,15$ Å; Translationsgruppe Γ'), der Phosphorwolframsäure ($a = 23,30$ Å; Γ') oder des Eisen-silicowolframats ($a = 23,10$ Å; Γ') führt zu dem Ergebnis, daß diese Verbindungen strukturell isomorph sind. Das durch die Flächenschwerpunkte des Würfels bestimmte Oktaeder mit der Kantenlänge $a/\sqrt{2}$ ist direkt vergleichbar mit den trigonalen Kristallen der Kombination $\{100\} + \{111\}$, wobei die trigonale Basis wegen der großen Ähnlichkeit der Gitterkonstanten a_h und a_r einer der Oktaederflächen zugeordnet werden kann. Die Identitätsabstände auf der trigonalen Hauptachse wiederholen sich in ganz ähnlichen Dimensionen wieder in der Richtung $[111]$ der kubischen Kristalle, während die Kante des Grundrhomboeders $\{100\}$ zur Diagonale $[110]$ der Würfelfläche wird. Demnach lassen sich die Netzebenenabstände $d_{(111)}$ oder auch $d_{(100)}$ der trigonalen Kristalle ohne weiteres mit den Abständen $d_{(111)}$ der oktaedrischen Kristalle vergleichen. (Tabelle Ia und Ib.) Weiterhin entspricht die Kante des pseudokubischen Rhombo-

1) Z. Kristallogr. (A) 98 (1936) 379.

Tabelle Ia. Die Gitterkonstanten von trigonal kristallisierenden Heteropolyverbindungen.

	α	$P_{[100]}$	$d_{(100)}$	$d_{(111)}$	Z	Anzahl der nicht komplex gebundenen Kationen in der Gittereinheit
$H_2PW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$	58° 35'	16,00 Å	12,80 Å	13,26 Å	2	6 H^{1+}
$Li_2HSiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$	58 36	15,80	12,70	12,97	2	6 Li^{1+} ; 2 H^{1+}
$Fe^{III}HSiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$	58 32	15,96	12,80	13,27	2	2 Fe^{3+} ; 2 H^{1+}
$CrHSiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$	58 32	15,98	12,80	13,25 ¹⁾	2	2 Cr^{3+} ; 2 H^{1+}
$Ba_2SiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$	56 52	16,21	12,70	13,62	2	4 Ba^{2+}
$Li_2HSiW_{12}O_{40} \cdot 26 H_2O$	56 34	16,35	12,73	13,70	2	6 Li^{1+} ; 2 H^{1+}
$Ca_2SiW_{12}O_{40} \cdot 26 H_2O$	56 32	16,28	12,72	13,64	2	4 Ca^{2+}
$Zn_2SiW_{12}O_{40} \cdot 27 H_2O$	56 54	16,39	12,83	13,70	2	4 Zn^{2+}
$Cu_2SiW_{12}O_{40} \cdot 27 H_2O$	56 10	16,46	12,78	13,73	2	4 Cu^{2+}
$ThSiW_{12}O_{40} \cdot 27 H_2O$	59 6	16,30	13,17	13,40	2	2 Th^{3+}
$AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 28 H_2O$	56 18	16,45	12,80	13,78	2	2 Al^{3+} ; 2 H^{1+}
$FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 28 H_2O$	56 36	16,46	12,82	13,79	2	2 Fe^{3+} ; 2 H^{1+}
$CrHSiW_{12}O_{40} \cdot 28 H_2O$	56 14	16,47	12,77	13,77	2	2 Cr^{3+} ; 2 H^{1+}
$ThSiW_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$	59 30	16,35	13,22	13,40	2	2 Th^{4+}

Tabelle Ib. Die Gitterkonstanten einiger kubisch kristallisierender Verbindungen in trigonaler Aufstellung.

	α	$P_{[110]}$ $= a/\sqrt{2}$	$d_{(111)}$	$d_{(111)}$	Z	Anzahl der nicht komplex gebundenen Kationen in der Gittereinheit
$H_2PW_{12}O_{40} \cdot 29 H_2O$	60°	16,46 Å	13,44 Å	13,44 Å	2	6 H^{1+}
$H_2PMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O^2)$	60	16,33	13,33	13,33	2	6 H^{1+}
$FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$	60	16,33	13,33	13,33	2	2 Fe^{3+} ; 2 H^{1+}
$NdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O^2)$	60	16,33	13,33	13,33	2	2 Nd^{3+}
$Be_2SiW_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$	60	16,37	13,37	13,37	2	4 Be^{2+}

eders {110}, z. B. bei der trigonalen Phosphorwolframsäure, der Kante des flächenzentrierten Würfels. Um die Ähnlichkeit zwischen den trigonalen und kubischen Kristallen noch deutlicher zu machen, müßte man eine Änderung der bisherigen Aufstellung vornehmen. Das bei Phosphorwolframsäure oder Eisensilicowolframat ($FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$) auftretende Rhomboeder {110} mit $\alpha \sim 88\frac{1}{2}^\circ$ würde das Symbol {100} bekommen, während das bisherige Grundrhomboeder das neue Symbol

1) Kraus, O., Z. Kristallogr. (A) 98 (1936) 379. Der hier angegebene Abstand $d_{(100)} = 13,20$ Å ist etwas zu klein. Genaue Messungen ergeben $d_{(100)} = 13,25$ Å und damit wird $c_h = 39,75$ Å.

2) Hoard, J. L., Z. Kristallogr. (A) 84 (1933) 217.

{111} erhält. Für die in die Tabelle aufgenommenen trigonalen Kristalle wurde diese Umstellung nicht vorgenommen, weil bei der Mehrzahl von ihnen das strukturell als Grundrhomboeder zu wählende Rhomboeder {100} allein ausgebildet ist. Die Kristalle der 5 in der Tabelle zuletzt angeführten kubisch kristallisierenden Verbindungen wurden zum Zweck des Vergleichs trigonal aufgestellt. In der neu gewählten Gittereinheit sind die Richtungen [110], [101] und [011] zum Teil als Kanten des Grundrhomboeders mit $\alpha = 60^\circ$ aufzufassen und zum andern Teil mit der hexagonalen a -Achse der trigonalen Kristalle vergleichbar. Diese durch die Konstanten $a/\sqrt{2}$ und $\alpha = 60^\circ$ gekennzeichnete Zelle enthält wie jene der trigonalen Kristalle zwei Moleküle. Der dreifache Abstand $d_{(111)}$ der Oktaederflächen ergibt die Länge der Würfel diagonale $P_{(111)}$, die mit der Richtung der Hauptachse der trigonalen Kristalle $P_{(111)} = 3 \times d_{(111)}$ korrespondiert. Die hohe strukturelle Ähnlichkeit zwischen den trigonalen 24- und 28-Hydraten einerseits und den kubischen 30- und 31-Hydraten kommt auch beim Vergleich der Intensitäten von Reflexionen der trigonalen Basis und der Oktaederfläche zum Ausdruck. Die Reflexionen 0003, 0006, 0009 usw. stimmen in ihren Intensitäten mit den Reflexionen 111, 222, 333 usw. der oktaedrischen Kristalle völlig überein. Nachdem nun die Wolframatome in ihrer gegenseitigen Anordnung in den Komplexionen das Intensitätsbild im wesentlichen bestimmen, kommt allen in Tabelle Ia und Ib aufgeführten Verbindungen das gleiche Komplexion zu.

2. Isomorphie zwischen Säure und zugehörigem Salz.

Die Gitterkonstanten der trigonal kristallisierenden Silicowolframsäure wurden nicht gemessen. Es steht außer Zweifel, daß der Elementarkörper in seinen Dimensionen mit jenem von Eisensilicowolframat-24-Hydrat weitgehend übereinstimmt, denn die Kristalle beider Verbindungen sind in den Winkeln identisch. Es liegt hier ein weiterer Fall völliger Isomorphie zwischen Säure und zugehörigem Salz vor¹⁾. Auch das 24-Hydrat von Chromsilicowolframat²⁾ und die trigonal kristallisierende Phosphorwolframsäure gehören hierher. Zum Vergleich seien in der nachfolgenden Aufstellung diese Verbindungen noch einmal zusammengefaßt.

1) Siehe auch Z. Kristallogr. (A) 91 (1935) 402.

2) Das in dieser Reihe fehlende $AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ konnten wir jetzt in wenigen Kristallen aus schwach HNO_3 -saurer Lösung erhalten. Sie sind optisch negativ, ziemlich stark doppelbrechend. $\alpha_{(100)} = 58^\circ 25'$. Raumgruppe D_{3d}^5 .

Tabelle II.

	$H_2PW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$	$H_2SiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$	$FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$	$CrHSiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$
Kombinat.	{400}+{110}+{111}	{400}+{110}+{111}	{400}+{110}+{111}	{400}+{110}+{111}
Optik	negativ	negativ	negativ	negativ
(400):(111)	71° 6'	71° 6'	71° 7'	71° 7'
(110):(111)	55 36	55 35	55 37	55 37
α	58 35	58 36	58 32	58 32
a_h	15,60 Å	—	15,60 Å	15,60 Å
c_h	39,78	—	39,80	39,75
a_r	16,00	—	15,96	15,98
$d_{(100)}$	12,80	—	12,80	12,80
$d_{(110)}$	11,16	—	11,17	11,15

Die Isomorphie des Stoffpaares Silicowolframsäure—Phosphorwolframsäure ist nicht auffallend, da die Zentralatome Si^{4+} und P^{5+} der Komplexionen mit ihrer gleichen Koordinationszahl und ähnlichem Radius einen wesentlichen Unterschied im Aufbau und den Dimensionen des Kristallgitters nicht bewirken können. Da nun aber auch zwischen dem Gitter von Phosphorwolframsäure und Eisensilicowolframat kaum ein Unterschied besteht, muß das Gitter von Kieselwolframsäure die gleichen Dimensionen besitzen.

Die Gittergleichheit von Phosphorwolframsäure und Eisensilicowolframat nimmt nun stufenweise mit dem Eintritt von H_2O -Gruppen in das Molekül des letzteren ab. Die Isomorphie ist also bei den Salzen nicht in demselben Maße zwischen 24- und 28- (bzw. 27-) Hydraten ausgeprägt, wie man aus Tabelle Ia leicht ersehen kann. Der Eintritt weiterer Wassermoleküle in das Molekül von Eisensilicowolframat unter Bildung der Einheit $FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$ verwischt endlich die kristallographische Ähnlichkeit, indem die Symmetrie dieser Verbindung kubisch wird, doch ist die strukturelle Isomorphie innerhalb der drei erwähnten Hydrate deutlich erkennbar.

Die Zunahme im Wassergehalt bewirkt also ein stufenweises Abklingen der Isomorphieerscheinungen bei gleichzeitiger Erhöhung der Symmetrieeigenschaften der zugehörigen Kristalle. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß selbst das Gitter des triklin kristallisierenden Eisensilicowolframats von der Zusammensetzung $FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 20H_2O$ ¹⁾ bei geeigneter Wahl der Gitterkonstanten in dieser isomorphen Reihe unterzubringen ist.

Zunahme oder Abnahme im Wassergehalt wirken sich scheinbar morphologisch stärker aus als die Einlagerung von wenigen Kationen in das

1) Diesem von G. Wyrouboff zuerst beschriebenen Salz kommt auf Grund unserer Analyse nicht die von ihm vorgeschlagene Einheit $Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3 \cdot 60H_2O$ zu.

Kristallgitter der freien Säure, wie es z. B. bei Eisensilicowolframat der Fall ist. Bedeutsamer ist die Erscheinung, daß ins Einzelmolekül bei gleichbleibendem Wassergehalt (oder selbst noch bei geringen Änderungen) mehrere Kationen mit verschiedensten kristallchemischen Eigenschaften eintreten können, ohne daß das ursprüngliche Gitter in seinen Dimensionen größere Veränderungen erfährt. So ist das Aluminiumsilicowolframat isomorph mit Lithium-, Calcium-, Kupfer- oder gar dem Thoriumsalz bei beträchtlicher Verschiedenheit der Radien der Kationen. Die Art des Kations vermag also im allgemeinen einen wesentlichen Einfluß auf das Kristallgitter nicht auszuüben. Diese Erscheinung läßt sich nur dadurch erklären, daß der Gitterbau dieser Verbindungen von den großen komplexen Anionen bestimmt wird; die Kationen machen nur einen unbedeutenden Teil des Totalvolumens aus. So erklären sich die zahlreichen Isomorphieerscheinungen bei freien Heteropolysäuren, bei analogen Salzen verschiedener Heteropolysäuren und endlich bei freien Heteropolysäuren und ihren eigenen Salzen.

3. Grenzen der Isomorphie bei Heteropolyverbindungen.

Die Ersetzbarkeit der Säurewasserstoffatome der Silicowolframsäure (24-Hydrat) durch Kationen unter Beibehaltung des gleichen Gittertyps ist jedoch nicht unbegrenzt. Es gelingt nicht, ein trigonales 24- oder 27-Hydrat von Kaliumsilicowolframat oder ein 27-Hydrat von Bariumsilicowolframat herzustellen. Man erhält für ersteres immer nur ein 18-Hydrat (S. 266), das mit dem entsprechenden Kaliumborwolframat isomorph ist, aber zu den zahlreichen trigonalen Silicowolframatens keine Beziehungen aufweist. Offenbar ist der Einbau von 8 Kaliumionen mit dem Radius $1,33 \text{ \AA}$ in das Gitter der trigonalen Säure aus räumlichen und energetischen Gründen nicht mehr möglich. Das Lithium mit einem Ionenradius $0,78 \text{ \AA}$, das Calcium mit $1,06 \text{ \AA}$, das Thorium mit $1,40 \text{ \AA}$ und endlich das Barium mit $1,43 \text{ \AA}$ ändern den Gitterbau jedoch nicht. Es läßt sich leicht zeigen, daß die Fähigkeit der Moleküle, nach Eintritt bestimmter Kationen ein der freien Säure isomorphes Gitter zu bilden, vom Gesamtvolumen der eingelagerten Kationen abhängt. Tabelle III soll dies veranschaulichen. Zum Vergleich wurde ohne Rücksicht auf Deformationswirkungen im Gitter das Gesamtvolumen der Kationen für eine größere Anzahl Verbindungen berechnet. Die obere Grenze für die zur Erhaltung des Gittertyps zulässige Größe des Kationenvolumens scheint bei den Erdalkalimetallen erreicht zu werden. Allein das Natriumsilicowolframat macht eine Ausnahme, das nach Wyrouboff mit 20 Molekülen Wasser die höchste Hydratstufe erreicht und triklin-pseudokubisch

Tabelle III.

Art der nicht komplex gebun- denen Kationen	Zahl Z in der strukturellen Einheit	Ionen- radius, (in Å)	Gesamtvolumen in der struk- turellen Einheit (in 10^{-24} cm ³)	Symmetrie der höchsten Hydrat- stufe bei Silico- wolframat
<i>Be</i>	4	0,34	0,66	kubisch u. trigonal
<i>Al</i> ¹⁾	2	0,57	1,55	
<i>Cr</i> ¹⁾	2	0,65	2,30	
<i>Fe</i> ¹⁾	2	0,67	2,52	
<i>Zn</i>	4	0,83	9,60	
<i>Cu</i>	4	0,85	10,28	trigonal
<i>Th</i>	2	1,10	11,16	
<i>Li</i> ¹⁾	6	0,78	11,94	
<i>Ca</i>	4	1,06	19,46	
<i>Ba</i>	4	1,43	49,00	
<i>Na</i>	(8)	0,98	31,52	triklin
<i>K</i>	(8)	1,33	78,88	hexagonal

kristallisiert. Es ist aber bemerkenswert, daß das Bariumsilicowolframat als 24-Hydrat noch dem trigonalen Typ angehört. Wir haben versucht, allerdings ohne Erfolg, ein 27-Hydrat herzustellen. Die Kristalle, die wir erhielten, zeigten zwar dieselbe Kombination wie andere 27-Hydrate, doch bestätigte die Ermittlung des Wassergehalts die in Tabelle Ia angegebene Formel. Auf Grund der chemischen Zusammensetzung gehört diese Verbindung also zu den 24-Hydraten; der Winkel α des Grundrhomboeders weist dagegen auf ein 27-Hydrat hin. Der Vergleich des Drehspektrogramms a_h (0001) mit einem solchen eines 27-Hydrats ergibt, daß beide, abgesehen von den geringen Änderungen in den Dimensionen, identisch sind. Es stimmt also der Strukturtyp des 24-Hydrats von Bariumsilicowolframat nicht mit jenem der anderen 24-Hydrate überein²⁾, sondern mit jenem der 27-Hydrate. Diese Tatsache beweist, daß zur Erhaltung des Gittertyps ein Austausch Kation gegen H_2O innerhalb gewisser Grenzen möglich ist. Kann ein solcher Austausch aus raumgeometrischen Gründen nicht stattfinden, so erfolgt der Umschlag in einen neuen Strukturtyp, wie es zum Beispiel bei Kaliumsilicowolframat zu beobachten ist.

Ein Austausch Kation gegen H_2O wurde bereits bei dem Stoffpaar Borwolframsäure und Ammoniumborwolframat beschrieben³⁾.

1) Die H^{1+} -Ionen wurden nicht berücksichtigt.

2) Über den Unterschied in den Drehspektrogrammen a_h (0001) von 24- und 27- (bzw. 28-) Hydraten siehe Z. Kristallogr. (A) 98 (1936) 385.

3) Z. Kristallogr. (A) 91 (1935) 402.

Dieselbe Beobachtung konnte J. A. Santos¹⁾ bei Cäsiumsilicowolframat machen.

Hier liegt zunächst ein völlig neuer Strukturtyp vor, weil die großen Cäsiumionen mit dem Radius 1,65 Å nicht mehr in das Gitter der trigonalen Silicowolframsäure eingebaut werden können. Cäsiumsilicowolframat $Cs_3HSiW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ ist aber isomorph mit dem 5-Hydrat der Silicowolframsäure $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$. Diese strukturelle Übereinstimmung ist aber nur dadurch möglich, daß ein Austausch H_2O gegen Cäsium stattfindet. Auch das Thallium- und Rubidiumsals, die beide wie die Cäsiumverbindung unlöslich sind, gehören nach Santos diesem Strukturtyp an. Offenbar hängt also auch die Löslichkeit von Silicowolframat von Radius und der Zahl der nicht komplex gebundenen Kationen ab. Bariumsilicowolframat zeichnet sich bereits durch eine stark verminderte Löslichkeit gegenüber Kupfer- oder Lithiumsilicowolframat aus.

4. Die strukturellen Beziehungen zwischen den höheren Hydraten von Heteropolysäuren.

Die in der Literatur vielfach angegebene Isomorphiebeziehung zwischen den höheren Hydraten der Heteropolysäuren ist strukturell nicht begründet. Die morphologische Ähnlichkeit, sowie die Ähnlichkeit in der chemischen Zusammensetzung ließe allerdings für die kubische Phosphorwolframsäure und die tetragonal (pseudokubische) Silicowolframsäure eine solche Vermutung wohl rechtfertigen. In Wirklichkeit liegen aber bei den Kristallen der beiden Stoffe verschiedene Strukturtypen zugrunde. Dasselbe gilt auch für das Stoffpaar Berylliumsilicowolframat $Be_2SiW_{12}O_{40} \cdot 31H_2O$ und Kieselwolframsäure $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 31H_2O$. Auf Grund der erkannten Gesetzmäßigkeit über mögliche Isomorphie zwischen Säure und zugehörigem Salz müßten diese beiden Stoffe wegen des kleinen Ionenradius von Beryllium demselben Gittertyp angehören. Trotzdem aber sind sie strukturell verschieden, denn das Berylliumsalz gehört dem Gittertyp der trigonalen Silicowolframsäure an (Tabelle Ia und Ib). Es ergibt sich nun, daß die 30- und 31-Hydrate kieselwolframsaurer Salze ebenso wie die kubisch kristallisierende Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure strukturell nicht zur formelmäßig analog gebauten tetragonal-pseudokubischen Silicowolframsäure zu stellen sind, sondern daß sie sich vom Strukturtyp der trigonalen Kieselwolframsäure ableiten. Um diese verwickelten Verhältnisse deutlicher zu machen, werden in folgender Aufstellung die beiden Gruppen zusammengehöriger Strukturtypen gegenübergestellt.

1) Proc. Roy. Soc. London (A) 150 (1935) 309.

Gruppe I.
(Strukturtyp der tetrago-
nalen Silicowolframsäure)

tetragonal
$H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O^{(1)}$
$H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$
$H_5BW_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O^{(1)}$
$(NH_4)_5BW_{12}O_{40} \cdot 26 H_2O^{(1)}$
$Ba_5B_2W_{24}O_{80} \cdot 54 H_2O$

Gruppe II.
(Strukturtyp der trigonalen Silicowolframsäure).

trigonal	kubisch
$H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$	
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$	$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29 H_2O^{(2)}$
$Li_3HSiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$	$H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O^{(2)}$
$Li_3HSiW_{12}O_{40} \cdot 26 H_2O$	$Mg_2SiMo_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O^{(2)}$
$Ba_2SiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$	$Ni_2SiMo_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O^{(2)}$
$Ca_2SiW_{12}O_{40} \cdot 26 H_2O$	$NdPMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O^{(2)}$
$ThSiW_{12}O_{40} \cdot 27 H_2O$	$Be_2SiW_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$
$ThSiW_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$	$Me^{III}HSiW_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$
$Me^{III}HSiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$	$(Me^{III} = Al, Fe, Cr)$
$(Me^{III} = Al, Fe, Cr)$	$Me^{III}HSiMo_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$
$Me^{III}HSiW_{12}O_{40} \cdot 28 H_2O$	$(Me^{III} = Al, Fe, Cr).$
$(Me^{III} = Al, Fe, Cr, Ga).$	

Der Gittertyp der trigonalen Silicowolframsäure wird also gegenüber dem Typ der Gruppe I stark bevorzugt. Allen Gliedern der Gruppe II kommt ein und dasselbe Komplexion zu, das sich sicherlich von jenem des 5-Hydrats von Phosphorwolframsäure unterscheidet, weil an seinem Aufbau auch ein wesentlicher Teil der H_2O -Molekeln beteiligt ist. Die wenigen, vom Strukturtyp der Gruppe I bekannten Salze leiten sich chemisch von der Borwolframsäure ab. Ein zur tetragonalen Kieselwolframsäure isomorphes Salz ist bisher nicht beschrieben worden; es gelang uns aber bei der Darstellung der intermediären Hydrate von Eisen-silicowolframat eine tetragonal kristallisierende Verbindung zu isolieren, die dasselbe Gitter wie die oben erwähnte Kieselwolframsäure besitzt, so daß auch hier die von der Borwolframsäure her bekannte Isomorphie zwischen Säure und zugehörigem Salz nachgewiesen werden kann. Über dieses Salz wird später berichtet.

D. Zusammenfassung.

1. Eine größere Anzahl von Heteropolyverbindungen wurde der röntgenographischen Untersuchung unterworfen. Bei dem optisch anomalen, stark pseudokubisch kristallisierenden Thoriumsilicowolframat konnten aus den röntgenographischen Ergebnissen die Ursachen für die mannigfaltigen optischen Erscheinungen abgeleitet werden.

2. Die Kristallgitter der untersuchten kubisch und trigonal kristallisierenden Verbindungen sind in ihren Bauplänen gleich; sie sind struk-

1) Z. Kristallogr. (A) 91 (1935) 402.

2) Keggin, J. F., Nature 132 (1933) 351.

3) Hoard, J. L., Z. Kristallogr. (A) 84 (1933) 247.

turell isomorph und es kommt ihnen das gleiche Komplexion als wesentlicher Gitterbestandteil zu.

3. Die Isomorphieverhältnisse bei Heteropolyverbindungen werden strukturell begründet. Dabei ergibt sich, daß die auftretenden weitgehenden Isomorphieerscheinungen nicht unbegrenzt sind; die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Gittertyp hängt von der Zahl und der Größe der nicht komplex gebundenen Kationen ab. Übersteigt das Gesamtvolumen dieser Kationen eine bestimmte Größe, so erfolgt entweder der Umschlag in einen neuen Gittertyp (Kaliumsilicowolframat) oder es kann, wie es bei Bariumsilicowolframat der Fall ist, in geringem Umfang ein Austausch von H_2O gegen Kation unter Beibehaltung des ursprünglichen Gittertyps stattfinden.

4. Die Hydrate von Eisensilicowolframat (20-, 24-, 28- und 30-Hydrat) sind trotz äußerer kristallographischer Verschiedenheit strukturell isomorph und gehören zum Gittertyp der trigonal kristallisierenden Silicowolframsäure.

5. Zum Schlusse werden die untersuchten Verbindungen in strukturell zusammengehörige Gruppen zusammengefaßt, wobei sich ergibt, daß kristallographisch und chemisch sehr ähnliche Verbindungen infolge der Verschiedenheit im Bau der komplexen Anionen verschiedenen Gittertypen angehören können.

Eingegangen den 4. April 1936.

Hydro-Amphibole from South Devon.

By W. Q. Kennedy and B. E. Dixon.

Summary. Chemical and optical investigation of a low-grade metamorphic amphibole from the Start Peninsula, South Devon and discussion of its chemical constitution in relation to the abnormal content of H_2O and the Warren formula.

The mineral described in the present paper forms the principal constituent of a feldspar-free, ultra-basic schist associated with the chlorite-epidote-albite schists of the Salcombe Estuary in the Start area, South Devon and its investigation was originally undertaken in order to obtain some idea of the chemical nature of the members of the amphibole group stable under conditions of low-grade metamorphism.

The rock in which it occurs is an amphibole-talc-chlorite schist and from its analysis would appear to represent a metamorphosed pyroxenite (see Table I). It is, at the same time, rather comparable in composition with an ultra-basic actinolite-amphibolite from Schuyler, Virginia and with a penninite-hornblende-rock from Loch Fyne.

Table I.

	(1)	(2)	(3)	(4)
SiO_2	44.77	44.57	43.24	42.63
Al_2O_3	10.24	10.12	7.97	8.23
Fe_2O_3	0.48	4.54	1.68	3.59
FeO	8.82	8.34	8.22	7.08
MgO	20.54	20.52	24.72	25.81
CaO	7.99	8.90	5.15	4.25
Na_2O	0.25	0.72	0.17	0.45
K_2O	0.37	0.22	0.02	0.08
$H_2O > 105^\circ$	5.12	} 0.15	6.97	6.37
$H_2O < 105^\circ$	0.15		0.04	0.23
TiO_2	0.93	2.00	0.52	0.85
P_2O_5	0.00 ?	0.10	0.14	nd
MnO	0.25	0.12	0.16	0.13
Cr_2O_3	0.19	0.00	—	nd
NiO	0.12	—	—	—
FeS_2	tr	—	—	—
F	0.00	—	—	—
S	—	0.06	—	—
V	—	tr	—	—
CO_2	—	—	1.44	—
Total	100.22	100.36	100.44	99.70

(1) Amphibole-talc-chlorite schist, Start area, South Devon. Anal. B. E. Dixon.

(2) Harzburgite, Toppgruvan, Mansjon, Sweden. Quoted from H. von Eckermann, Geol. Foren. Forhand., 44 (1922) 241.

(3) Actinolite-amphibolite, Schuyler, Virginia. Quoted from H. H. Heas, *Amer. Journ. Sci.* 26 (1933) 382.

(4) Penninite-hornblende-rock, St. Catherine's, Loch Fyne, Scotland. Quoted from J. D. H. Wiseman, *Geol. Mag.*, 71 (1934) 426.

In spite of the marked pyroxenitic composition it is doubtful however if this rock represents an original igneous type for it forms narrow bands and lenses in the chlorite-epidote-albite schists of the region and suggests that it may be a product of metamorphic differentiation.

The rock is pale green to white in colour and occasional porphyroblasts of green talc are visible in hand specimen. Under the microscope it is seen to consist almost entirely of colourless acicular amphibole with very subordinate talc and colourless prochlorite in tiny flakes. The specimen selected for the mineral analysis consisted almost entirely of amphibole. The portion not reduced to powder by very gentle crushing, was rejected, and the remainder subjected to repeated screening and bromoform separation. The final pure sample for analysis was hand picked. It was then found to be quite free from chlorite.

The specific gravity, determined by the pycnometer method, was found to be 2.95 at 15° C.

The results of the chemical analysis are given in table II and the figures are seen to differ little from those of the schist from which the amphibole was separated. The mineral is characterised by the very low alkali content, and, particularly, by the large amount of water present, the water content of amphiboles not usually exceeding 3 per cent. Fluorine is absent. Chemically the mineral may be regarded as a hydrous pargasite.

Optically, however, it is indistinguishable from tremolite and forms the same characteristic, long prismatic and needle-shaped crystals. The optical constants were found to be:

Optically (—)

$$n\alpha = 1.615$$

$$n\gamma = 1.637$$

$$n\gamma - n\alpha = 0.022$$

$$2V = 77^\circ$$

$$n\gamma/c = 17^\circ$$

At the same time the hydro-amphibole can be readily distinguished on the basis of its reaction to heating for, whereas tremolite suffers little or no change of optical properties during heating, the mineral in question becomes converted into a rich-brown, highly pleochroic basaltic horn-

blende, a change which is accompanied by a marked increase in the refractive indices and birefringence and decrease in the optic axial angle.

The brown amphibole resulting from the dehydration of the hydro-amphibole from the Start area was examined optically and the following constants were determined:

Pleochroism:

$n\alpha$ = greenish yellow

$n\beta$ = yellowish

$n\gamma$ = reddish brown

$\gamma > \beta > \alpha$

Optically (—)

$n\alpha = 1.635$

$n\gamma = 1.632$

$n\gamma - n\alpha = 0.027$

$2V = 58^\circ$

$n\gamma/c = 5^\circ$

These values are in good agreement with the general results obtained in the investigations of the transformation of various amphiboles into basaltic hornblende¹).

The behaviour of the water on heating the mineral was examined both by noting the loss in weight at different temperatures, and by weighing the water evolved. The hygroscopic water was expelled at 105° , and no further loss in weight was noted at 300° . At 400° more water was expelled and on heating several hours at $400^\circ - 500^\circ$, there was a total loss in weight of 1.25 per cent (first portion). On raising the temperature, the mineral suffered no further loss until 750° , at which temperature water was again gradually evolved but could not be completely expelled at the temperature of the furnace (about 1000°). By heating the mineral nearly to a white heat in a modified Brush and Penfield tube enclosed in a platinum gauze, it was found that this last (third) refractory portion of water could be collected and weighed. These portions of non-hygroscopic water will be referred to as the first, second and third respectively.

On expulsion of the first portion of water, no change in optical properties was noted other than a temporary opacity. The gradual loss of the remainder of the water at much higher temperatures was accompanied by change in refractive index, extinction angle, birefringence and

¹) Barnes, V. E., Amer. Miner. 15 (1930) 393. This paper gives a very complete bibliography on the subject.

optic axial angle showing that the original mineral was being completely converted into the new basaltic hornblende.

It is clear from the chemical and optical evidence, that, apart from the hygroscopic water, there are at least two, and possibly three definite stages at which water is expelled. This result would appear to apply to the case of the amphiboles in general for a similar effect was observed by Kôzu, Yoshiki and Kani¹⁾ in their study of the transformation of common hornblende into basaltic hornblende. They found that, on heating, both common hornblende and basaltic hornblende suffer a sudden loss in weight at a temperature of about 450° and that an equally sudden loss in weight takes place in the case of common hornblende between 700° and 800°. These breaks on the loss of weight curve they ascribe to chemical reduction in the hornblende but in view of the evidence which we have presented above there can be little doubt that the breaks actually correspond with the evolution of the first and second portions of water. Unfortunately Kôzu, Yoshiki and Kani did not carry their experiments above temperatures of 1000° so that there is no record, in their case, of the third portion of water which is known to be present in the hydro-amphibole from South Devon.

In the application of Warren's formula for amphiboles, $(OH, F)_2(Ca, Na, K, Mn)_{2-3}(Mg, Fe, Ti, Mn, Al)_5(Si, Al)_2O_{22}$, it has been found occasionally²⁾ that the actual water content is higher than that required for the formula, and it has then been usual to regard the excess water as 'adsorbed' or not actually combined. The evidence now obtained indicates that the first portion of water in the hydrous amphibole may be treated in the same way, but the remainder must be regarded as forming an essential part of the crystal.

In table II the composition of the analysed mineral (exclusive of the first portion of water) has been calculated on a basis of twenty-four oxygen atoms per molecule. For this purpose, the small amount of titanium has been regarded as replacing the (Si, Al) group. The present authors have shown that this substitution may take place in the structurally similar pyroxene group³⁾ a conclusion which has since been confirmed by J. Holzner⁴⁾.

1) Kôzu, S., Yoshiki, B., and Kani, K., Science Reports, Tohoku Imp. Uni. 3, Nr. 2 (1927) 143—159.

2) Warren, B. E., Z. Kristallogr. 72 (1930) 514; Warren, B. E., and Modell, D. I., Z. Kristallogr. 75 (1930) 164; Posnjak, E., and Bowen, N. L., Amer. J. Sci. 22 (1934) 203.

3) Dixon, B. E., and Kennedy, W. Q., Z. Kristallogr. 86 (1933) 112.

4) Holzner, J., Z. Kristallogr. 87 (1934) 17.

It is seen that the (*Si*, *Al*) and the combined (*Ca*, ...) and (*Mg*, ...) groups approximate closely to 8 and 7 respectively, and that there are two equivalents of H_2O instead of the one equivalent required by Warren's formula. It is possible, of course, to interpret the analysis whilst ignoring the second equivalent of H_2O (table III); this procedure, however, has the further objection that it gives the combined (*Ca*, ...) and (*Mg*, ...) groups a value in excess of 7, although no alkalis are present.

Table II. Hydro-amphibole, Salcombe, South Devon.

Table III. Hydro-amphibole, Salcombe, South Devon.

Composition on basis of one equivalent of water.

Table II.				Table III.		
	% Wt.	Molec. Quot.	No. of Metals per 24 (<i>O</i> , <i>OH</i>)		No. of Metals per 24 (<i>O</i> , <i>OH</i>)	
<i>SiO</i> ₂	44.56	.742	6.25	7.90	6.53	8.00
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	9.57	.094	1.59		1.65	
<i>TiO</i> ₂	0.56	.007	.06		.06	
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	0.54	.003	.05	5.73	.05	6.21
<i>Cr</i> ₂ <i>O</i> ₃	0.14	.001	.02		.02	
<i>NiO</i>	0.13	.002	.02		.02	
<i>MgO</i>	22.37	.555	4.68	7.01	4.88	7.55
<i>FeO</i>	7.99	.111	.93		.97	
<i>MnO</i>	0.22	.003	.03		.03	
<i>Na</i> ₂ <i>O</i>	0.27	.004	.06	1.28	.07	1.34
<i>CaO</i>	7.94	.142	1.20		1.25	
<i>K</i> ₂ <i>O</i>	0.07	.001	.02		.02	
<i>H</i> ₂ <i>O</i> > 750°	4.26	.236	3.98	{ 1.99 2.00	2.08	2.08
<i>H</i> ₂ <i>O</i> , 400—500°	1.25					
<i>H</i> ₂ <i>O</i> < 105°	0.27					
<i>F</i>	0.00					
<i>P</i> ₂ <i>O</i> ₅	tr.					
<i>FeS</i> ₂	tr.					
Total	100.14					

In Warren's amphibole formula, most of the aluminium occurring in the hornblendes replaces silicon, and the oxygen atom valency bonds, so released, are then satisfied by the entry of alkali metals. These alkalis occupy positions in the lattice which in the tremolite structure are vacant, and the (*Ca*, *Na*, *K*) group may then be increased from 2 to values between 2 and 3.

Table IV. Edenite, Corundum Hill, N. Carolina. Anal. C. Baskerville. J. V. Lewis, Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 26 (1896) 872.

Table V. Edenite (Pargasite), Milltown, Glen Urquhart. Anal. F. Heddle. Z. Kristallogr. 4 (1880) 317.

Table IV.			Table V.		
	% Wt.	No. of Metals per 24 (O, OH)		% Wt.	No. of Metals per 24 (O, OH)
SiO_2	44.38	6.06		50.31	6.83
Al_2O_3	17.32	2.77		8.54	1.37
Fe_2O_3	—	1.94		0.12	.01
Cr_2O_3	0.38	.83		—	—
MgO	15.48	3.15		20.77	4.20
FeO	3.83	.44		2.76	.31
MnO	0.90	.11		0.08	.01
Na_2O	1.24	.33		1.16	.31
CaO	11.51	1.68		11.63	1.69
K_2O	0.38	.07		0.50	.08
H_2O	4.63	4.21		4.13	3.73
$\text{H}_2\text{O} < 105^\circ$	—	2.21		—	1.73
		2.00			2.00
Total	100.05			100.00	
Sp. gr.	3.07			—	

In the case of the hydrous amphibole, all the aluminium replaces silicon but there are no alkalis present to restore the balance of valency. On the other hand, there is an equivalent of firmly combined H_2O in excess of that required by the two OH groups in Warren's formula. This excess water may be regarded as filling the vacant positions in the tremolite structure, or as forming two more OH groups. The former alternative, if structurally unobjectionable, would perhaps be more in accord with the general amphibole formula. The presence of only two OH groups in this formula is supported by structural considerations, and by the fact that a large number of hornblendes, usually containing appreciable alkalis, contain this amount of water (about 2.2 per cent). It is well known that the water in many amphiboles is expelled only at very high temperatures (1000—1100°). The similar high temperature required by the third portion of water in the hydrous amphibole would appear to identify it with the two normal OH groups, but, on the other hand, it is not possible to differentiate sharply in this manner between the second and third portions.

Table VI. Dark Hornblende, Fetlar, Shetland. Anal. F. Heddle.
Z. Kristallogr. 3 (1879) 335.

Table VII. Hornblende, Bodenmais. Anal. E. Weinschenk.
Z. Kristallogr. 28 (1897) 161.

Table VI.			Table VII.		
	% Wt.	No. of Metals per 24 (O, OH)		% Wt.	No. of Metals per 24 (O, OH)
SiO ₂	41.63	5.91	}	48.58	6.44
Al ₂ O ₃	11.63	1.94		17.52	2.70
Fe ₂ O ₃	1.85	.20	}	4.74	.46
Cr ₂ O ₃	—	—		—	—
MgO	18.51	3.91	}	13.24	2.60
FeO	8.95	1.06		0.00	—
MnO	0.31	.03	}	tr.	—
Na ₂ O	1.22	.34		—	—
CaO	9.25	1.40	}	11.21	1.58
K ₂ O	0.63	.12		—	—
H ₂ O	4.98	4.69	}	5.00	4.40
H ₂ O < 105°	0.42			—	
Total	99.38			100.29	
Sp. gr.	3.09			3.05	

In view of its very small size, the hydrogen atom can scarcely be considered as simply replacing the large alkali atoms as a monovalent cation. It is also improbable that a neutral water molecule would occupy cavities which in ordinary hornblende are occupied by positively charged sodium ions. There seems no real objection, however, in considering the water in question as forming linkages similar to the $\text{OH} - \text{H} - \text{O}$ linkages suggested by Taylor and Náray-Szabó¹⁾ for the 'water molecules' in apophyllite, or the $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ linkages of West²⁾ in potassium dihydrogen phosphate.

Several hornblendes containing 4–5 per cent of combined water have been described (tables IV to VII) but the temperature at which this water was expelled was unfortunately not ascertained. All the minerals appear to be fresh and undecomposed. Weinschenk's amphibole was described as perfectly clear and fresh, and the specimen from Corundum Hill as pure. Heddle stated that his hornblendes were unaltered in

1) Taylor, W. H., and Náray-Szabó, St., Z. Kristallogr. 77 (1931) 146.

2) West, J., Z. Kristallogr. 74 (1930) 306.

appearance, but assumed that they were decomposed since the water content was so high. The amphibole which forms the main constituent of the penninite-hornblende-rock quoted in table I also appears to be a hydrous amphibole of this type.

When interpreted on a basis of twenty-four oxygen atoms (tables IV to VII), all four analyses agree fairly well with that of the mineral under investigation. In each case, most of the aluminium replaces silicon to form a total of 8 (*Si, Al*) groups, and the sum of the (*Ca, ...*) and (*Mg, ...*) groups approaches 7 (except in the case of No. VII), the alkalis are low and there are approximately 2 H_2O (or 4 *OH*) groups.

Table VIII.

Basaltic (anhydrous) hornblende, formed by heating II.

	% Wt.	No. of Metals per 24 (<i>O, OH</i>)	
<i>SiO</i> ₂	46.80	6.68	} 8.00
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	10.05	1.69	
<i>TiO</i> ₂	0.59	.06	
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	9.70	1.04	} 6.56
<i>Cr</i> ₂ <i>O</i> ₃	0.15	.02	
<i>NiO</i>	0.14	.02	
<i>MgO</i>	23.48	5.00	} 7.94
<i>FeO</i>	0.17	.02	
<i>MnO</i>	0.23	.03	
<i>Na</i> ₂ <i>O</i>	0.28	.07	} 1.38
<i>CaO</i>	8.34	1.29	
<i>K</i> ₂ <i>O</i>	0.07	.02	
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	tr.		
Total	100.00		

The composition of the basaltic (anhydrous) hornblende formed by heating the hydrous mineral is shown in table VIII. It is not quite free from water and contains a little ferrous iron.

Since direct evidence of the position of the hydrogen atom cannot be obtained from X-ray analysis, assumptions as to the mode of linkage of the hydrogen in the excess water must be speculative. The foregoing evidence, however, does make it clear that a second equivalent of water over and above that required in the formula $H_2R''(Si, Al)_8O_{22}$ may be present in the amphiboles and that it cannot be regarded as other than an essential part of the molecule. Further, this water plays the part (not necessarily in a structural sense) of the alkalis usually present in hornblendes in neutralizing the negative charge caused by replacement of *Si* by *Al*.

Received 15 April 1936.

The Elimination of Systematic Errors in Powder Photographs.

By M. U. Cohen, Department of Chemistry, City College, New York City.

Elimination of the effect of systematic errors due to absorption, eccentricity of the sample, and film shrinkage has always been an important problem in precise Debye photographs. This problem can sometimes be solved by experimental methods such as the use of calibrating substances, the use of very thin, accurately aligned samples, etc. On the other hand, solution of the problem by the calculation of the systematic error from the data given by the film itself is also possible; this has been accomplished by several graphical methods for the simpler lattices¹⁾, and more generally by an analytic method due to the author²⁾.

In comparing the two methods of attack, the question arises: Is it better to eliminate the systematic errors by calculation or to attempt to eliminate them by so arranging the experimental details as to make the errors negligible? The answer to this is twofold. First, one never knows that the experimental method has been successful until after the results of the photograph have been computed; and second, the more precise the experimental work, the more important it becomes not only to secure the best possible numerical results by reducing the effect of accidental errors, but also to secure an objective estimate of the precision of the results. When my method of calculation is used the effect of accidental errors is minimized; at the same time it requires but little additional calculation to include the hypothesis of systematic error. When the systematic error turns out to be small, one may congratulate oneself on the perfection of the experimental details; when the systematic error turns out to be large, then one may congratulate oneself on having eliminated its effect on the results.

The analytic nature of the method of calculation and its derivation permit it to be applied without modification to any crystal class for which the quadratic form of the Bragg law is linear, and to any type of camera in which the law governing the systematic error as a function of the reflection angle is known. If the systematic errors due to the various factors can be collected into a single correction term the quadratic form

1) e. g., Bradley, A. J., and Jay, A. H., *Proc. phys. Soc.* **44** (1932) 563; **45** (1933) 507.

2) Cohen, M. U., *Rev. sci. Instrum.* **6** (1935) 68. Walden, G. H., and Cohen, M. U., *J. Amer. chem. Soc.* **57** (1935) 2594. Jette, E. R., and Foote, F., *J. chem. Physics* **3** (1935) 605. Owen, E. A., and Pickup, L., *Philos. Mag.* **20** (1935) 1155.

of the Bragg law may be arranged to include this term, and then the set of observation equations may be solved by any of the ordinary methods designed to minimize the effect of accidental errors. For ease and simplicity, by far the best method of minimizing errors is that of least squares. Not only is it the best method in respect to time and ease of computation, but also it has the very great advantage of yielding an objective estimate of the precision of the data¹).

The purpose of the present discussion is to review the method proposed for Debye cameras. This is desirable because a misprint occurred in the original paper which obscured the fact that the use of the method as regards shrinkage errors must be restricted²). This restriction is interesting and important because of its bearing on camera construction. The method is shown to account for absorption, eccentricity, and film shrinkage or radius errors only in cameras where the primary X-ray beam enters through the middle of the film. When the more frequent construction is used in which the primary beam leaves the camera through the middle of the film, the original correction formula applies only to absorption and eccentricity errors and not to film shrinkage or radius errors. The present discussion is also desirable because it leads to the conclusion that the correction formula for focusing cameras may be used for Debye cameras also.

Furthermore, extensive data are now available to test the theory of systematic errors; these data are all the more valuable as tests because they have been secured by critics of my method³).

The first section considers cameras in which the primary beam enters the camera through the middle of the film; the second section considers cameras in which the primary beam leaves through the middle of the film. In both sections θ refers to the grazing angle, and Φ to the angle between the incident and reflected beams so that Φ is twice the angle of reflection. It follows that $2\theta = \pi - \Phi$; $\Delta\theta \sim \Delta\Phi$; $\sin^2 \theta = \cos^2 \frac{1}{2} \Phi$; and $\Delta \sin^2 \theta = \Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi$.

1) The following paper; also Jette, E. R., and Foote, F., J. chem. Physics 3 (1935) 605. 2) When artificial shrinkage errors were applied, it was the angle of reflection $\frac{1}{2}\Phi$ that was changed by given percentages, and not the grazing angle θ . See Rev. sci. Instrum. 7 (1936) 155.

3) Straumanis, M., and Ievinš, A., Z. Physik 98 (1936) 461.

The polemic directed against my method by these authors (Z. Kristallogr. 94 [1936] 45) is based on the fact that they have not recognized the obvious misprint noted above. Their arguments are completely incorrect and invalid so far as their own work is concerned since in their cameras the primary beam enters through a hole in the film.

Section 1.

When the middle of the film is at the slit of the camera with radius R , the distance S_i measured on the film between the two corresponding reflections from the i^{th} plane is a measure of the angle Φ_i , since

$$\Phi_i = S_i/2R. \quad (1)$$

Because of the various systematic errors the measured angle Φ_i always differs from the true angle which occurs in the Bragg law relating the interplanar spacing d_i (which includes the order n) to the wavelength λ ,

$$\cos \frac{1}{2} \Phi_0 = \lambda/2d_i. \quad (2)$$

The most important errors are due to shifts in the angles caused by absorption, $\Delta\Phi_{\text{abs}}$, by eccentricity of the sample, $\Delta\Phi_{\text{ecc}}$, and by film shrinkage or radius errors, $\Delta\Phi_r$, so that

$$\Phi_0 = \Phi_i + \Delta\Phi_{\text{abs}} + \Delta\Phi_{\text{ecc}} + \Delta\Phi_r. \quad (3)$$

The quadratic form of the Bragg law may then be written

$$\begin{aligned} (\lambda/2d_i)^2 &= \cos^2 \frac{1}{2} \Phi_0 \\ &= \cos^2 \frac{1}{2} (\Phi_i + \Delta\Phi_{\text{abs}} + \Delta\Phi_{\text{ecc}} + \Delta\Phi_r). \end{aligned} \quad (4)$$

We now expand (4) by Taylor's theorem; and if the errors are not too large we may neglect higher order terms than the first and find

$$(\lambda/2d_i)^2 = \cos^2 \frac{1}{2} \Phi_i - \frac{1}{4} \sin \Phi_i (\Delta\Phi_{\text{abs}} + \Delta\Phi_{\text{ecc}} + \Delta\Phi_r) \quad (5a)$$

$$= \cos^2 \frac{1}{2} \Phi_i + (\Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi)_{\text{abs}} + (\Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi)_{\text{ecc}} + (\Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi)_r, \quad (5b)$$

where

$$(\Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi_{\text{abs}}) = \Delta \sin^2 \theta_{\text{abs}} = -\frac{1}{4} \sin \Phi_i \Delta\Phi_{\text{abs}}, \text{ etc.} \quad (5c)$$

Bradley and Jay¹⁾ have examined the theory of absorption and eccentricity errors; if we recast their equations (11) and (16),

$$\Delta\Phi_{\text{ecc}} \sim \sin \Phi \quad (6a)$$

$$\Delta\Phi_{\text{abs}} \sim \sin \Phi / (\pi - \Phi). \quad (6b)$$

Further it is evident that for uniform film shrinkage or for a radius error,

$$\Delta\Phi_r \sim \Phi. \quad (6c)$$

Then from (5c),

$$(\Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi)_{\text{ecc}} \sim \sin^2 \Phi, \quad (7a)$$

$$(\Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi)_{\text{abs}} \sim \sin^2 \Phi / (\pi - \Phi), \quad (7b)$$

$$(\Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi)_r \sim \Phi \sin \Phi. \quad (7c)$$

1) Proc. physic. Soc. 44 (1932) 563.

The Bradley and Jay graphical method for correcting absorption and eccentricity errors in cubic crystals depends on the change of variable from θ to a_0 , and the approximate linearity of the relation between (6a) and (6b). What is done here is to change the variable from Φ to $\cos^2 \frac{1}{2} \Phi$, and to show that for $\Phi < 60^\circ$ ($\theta > 60^\circ$), the relation between (7a) and (7b) is approximately linear, i. e.,

$$\sin^2 \Phi / (\pi - \Phi) \sim \sin^2 \Phi. \quad (8a)$$

My original statement that shrinkage errors are also accounted for by my method depends on the approximate linearity between (7c) and (7a) at $\Phi < 60^\circ$, i. e.,

$$\Phi \sin \Phi \sim \sin^2 \Phi. \quad (8b)$$

The approximate linearity of these relations may be seen from Fig. 1. If we accept this as satisfactory for our purpose, then

$$(\Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi)_{\text{ecc}} + (\Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi)_{\text{abs}} + (\Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi)_r = \Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi \sim \sin^2 \Phi. \quad (9)$$

This is identical with my original statement¹,

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \sin^2 \theta \\ \Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi \end{array} \right\} \sim \left\{ \begin{array}{l} \sin^2 2\theta \\ \sin^2 \Phi \end{array} \right. \quad \text{Formula I}$$

The Bragg law corrected for systematic error then becomes

$$(\lambda/2d_i)^2 + D \sin^2 \Phi = \cos^2 \frac{1}{2} \Phi_i, \quad (10)$$

where D , since it measures the systematic error, is a constant for any particular film, but varies from film to film.

The derivation just given is essentially the same as that in the original paper, and it is based on the acceptance of the linear relation (8a) upon which the Bradley and Jay graphical method also depends. However, if we examine Fig. 1, it is apparent that a more nearly linear function would result for absorption errors by relating (7b) and (7c) rather than (7b) and (7a); that is

$$\sin^2 \Phi (\pi - \Phi) \sim \Phi \sin \Phi. \quad (11)$$

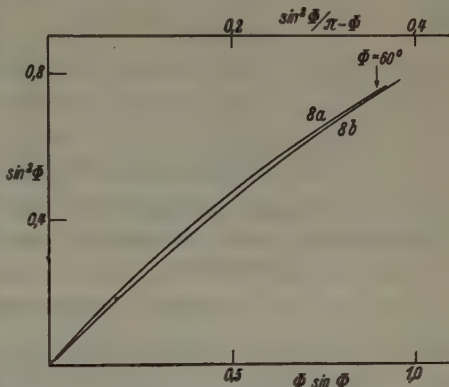


Fig. 1. The approximate linearity of the absorption and shrinkage errors as functions of the eccentricity error.

1) Cohen, M. U., Rev. sci. Instrum. 6 (1935) 68.

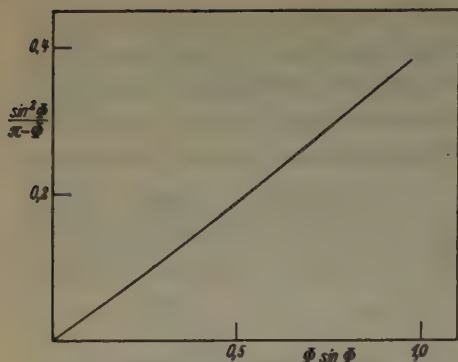


Fig. 2. The approximate linearity of the absorption error as a function of the shrinkage error.

This is illustrated by Fig. 2. Evidently if we accept the theoretical expressions for the effect of absorption and eccentricity, then $\Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi$ would be more nearly linear with $\Phi \sin \Phi$ than with $\sin^2 \Phi$. Instead of Formula I, we then get

$$\left. \begin{aligned} \Delta \cos^2 \frac{1}{2} \Phi \\ \Delta \sin^2 \theta \end{aligned} \right\} \sim \Phi \sin \Phi,$$

Formula II

and the corrected form of the Bragg law becomes

$$(\lambda/2d_i)^2 + D \Phi \sin \Phi = \cos^2 \frac{1}{2} \Phi_i, \quad (12)$$

where D is again a constant for any particular film, but varies from film to film. Formula II is more satisfactory than Formula I for film shrinkage or radius errors, and for absorption errors (insofar as the approximate theory for absorption is valid), while it is identical with I so far as eccentricity errors are concerned. For these reasons and for the additional reason that Formula II is identical with that for symmetrical focusing cameras¹, I advocate the use of Formula II and (12), rather than I and (10). In practice the results given by either formula are nearly identical, and within the experimental (accidental) error of data at present in the literature; illustrations of this will be given below.

Meanwhile we return to the Bragg law as written in (11) or (12). The first term, which contains the lattice constants and the plane indices, may easily be linearized. Thus in cubic crystals, it becomes

$$\begin{aligned} (\lambda/2d_i)^2 &= (h^2 + k^2 + l^2)_i (\lambda/2a_0)^2 \\ &= \alpha_i A. \end{aligned} \quad (13)$$

In hexagonal crystals,

$$\begin{aligned} (\lambda/2d_i)^2 &= (h^2 + hk + k^2)(\lambda^2/3a_0^2) + l^2(\lambda/2c_0)^2 \\ &= \alpha_i A + \gamma_i C. \end{aligned} \quad (14)$$

In orthorhombic crystals,

$$\begin{aligned} (\lambda/2\alpha_i)^2 &= h^2(\lambda/2a_0)^2 + k^2(\lambda/2b_0)^2 + l^2(\lambda/2c_0)^2 \\ &= \alpha_i A + \beta_i B + \gamma_i C. \end{aligned} \quad (15)$$

¹) Cohen, M. U., Rev. sci. Instrum. 6 (1935) 68.

Writing for convenience $10 \sin^2 \Phi \equiv \delta^I$, and $10 \Phi \sin \Phi \equiv \delta^{II}$, the quadratic form of the Bragg law corrected for systematic errors on the basis of Formula I is, in general,

$$\alpha_i A + \beta_i B + \dots + \delta^I D = \cos^2 \frac{1}{2} \Phi_i. \quad (16)$$

Accepting Formula II, it is

$$\alpha_i A + \beta_i B + \dots + \delta^{II} D = \cos^2 \frac{1}{2} \Phi_i. \quad (17)$$

In this way we have presented the systematic error as a single correction term in a set of linear equations, one equation for each pair of reflections. Solving this set of observation equations for A , B , etc., gives us the true values of the lattice constants, unaffected by any of the systematic errors present in the original experimental data.

There will always be (or should always be) more equations than there are unknowns, and the question arises as to the best method for combining and solving these equations so as to minimize the accidental error. For this purpose the method of least squares is the simplest and the best, particularly since the coefficients α , β , . . . are whole numbers, and since only two or three figures need be used in the δ 's. Even in the case of cubic crystals, this method is much simpler than the graphical methods, and gives in addition an objective statement of the precision. In the more complicated systems this method of solution is far superior to any other. It is worth emphasizing that the lattice constants obtained from these equations depend only on the assumed X-ray wavelength, and are independent of any calibrating substances, or (within reason) of errors in the camera radius, or any others dealt with above. Debye cameras may thus be considered as absolute instruments, provided that the middle of the film is at the slit of the camera.

In the original paper on this method it was shown that in cubic crystals the graphical interpretation of the analytic expressions (10) and (12) is that for $\Phi < 60^\circ$, a_0 is linear with $\sin^2 \frac{1}{2} \Phi (= \cos^2 \theta$, Bradley and Jay), if Formula I is true, and for Formula II, that a_0 is linear with $\Phi \tan \frac{1}{2} \Phi$. If Formula I and II are nearly identical, as stated above, then the same data used with either formula should lead to identical lattice constants. This is tested graphically in Fig. 3 and 4. The data¹⁾ of Fig. 3 contains no shrinkage error, and tests the equivalence of I and II for

1) Bradley, A. J., and Jay, A. H., Proc. phys. Soc. 44 (1932) 563; Tables 3, 4, 5, 6. Since a shrinkage correction has been made in these data by the use of camera calibration marks, the test shown is a valid one, although the film is not placed as specified in this section. See section 2.

absorption and eccentricity. The data¹⁾ of Fig. 4 contains only shrinkage error, and tests I and II for this factor.

It is interesting to give the analytical solution of the data for the tungsten photograph shown in Fig. 4, particularly since Straumanis and Ievinš, to whom these data are due, have criticized my method of calculation adversely. How just this criti-

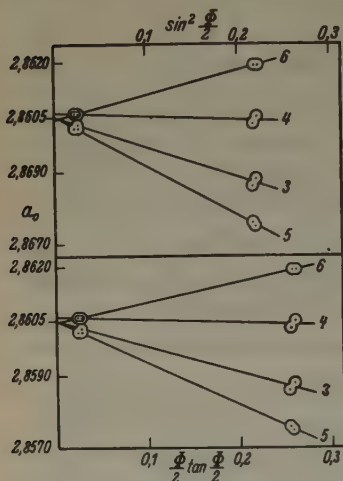


Fig. 3.

Fig. 3. The equivalence of Formula I and II for absorption and eccentricity. Iron powder; cobalt radiation.

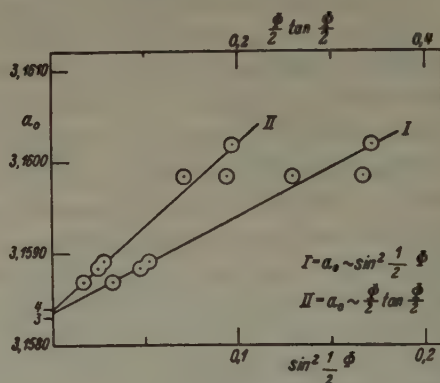


Fig. 4.

Fig. 4. The equivalence of Formula I and II for shrinkage. Tungsten powder; copper radiation.

cism is will be evident not only from the results of this film, (their only complete sample), in which the probable error of the result is shown to be much smaller than they think; but also from the fact that other data taken from their work is further evidence of the truth of my fundamental assumptions.

They believe that their absorption and eccentricity errors are negligible, and they have corrected for film shrinkage and radius errors by an ingenious method of placing the film which enables them to find the virtual camera circumference without special calibration marks. To do this, however, they must measure not only the high angle reflections, but also those at low angles; nearly a page of figures is devoted merely to finding the angles corrected for shrinkage, and the actual Bragg law computations must still be made. To apply my method I take only the distance S between the high angle reflections ($\Phi < 60^\circ$), which is simply

1) Straumanis, M., and Ievinš, A., Z. Physik 98 (1936) 461; Table 3.

the difference between their scale readings b and c (their Table III) and I assume that their camera diameter is 57.400 mm (they give $2R = 57.4$ mm). The application of Formula I or II may then be made in a perfectly straightforward fashion. The $K\alpha_2$ and $K\beta$ reflections are converted to the corresponding $K\alpha_1$ values by multiplying $\cos^2 \frac{1}{2}\Phi_i$ and δ_i by $(\lambda_{K\alpha_1}/\lambda_{K\alpha_2})^2$ for the $K\alpha_2$ reflections, and by $(\lambda_{K\alpha_1}/\lambda_{K\beta})^2$ for the $K\beta$ reflections. This has been done in the δ column of Table I, and in the columns labeled $\cos^2 \frac{1}{2}\Phi \rightarrow K\alpha_1$. I have pointed out that another preliminary step is very useful when one has to evaluate a number of similar films, or a film with a large number of lines. This consists in assuming a provisional value of A , say A_a , and then calculating the necessary correction ΔA ; the column v gives $\cos^2 \frac{1}{2}\Phi$ (assumed) — $\cos^2 \frac{1}{2}\Phi$ (experimental) for this purpose. The normal equations are then

$$D\Sigma\delta_i^2 + \Delta A \Sigma\alpha_i\delta_i + \Sigma\delta_i v_i = 0$$

$$D\Sigma\alpha_i\delta_i + \Delta A \Sigma\alpha_i^2 + \Sigma\alpha_i v_i = 0.$$

The column Δ gives the difference between the experimental and calculated $\cos^2 \frac{1}{2}\Phi$ values, which is simply v (exp) — v (calc). That there is nothing to choose between Formulas I and II so far as the internal consistency of the data is concerned is indicated by the a_0 's, and even more conclusively by the identity of the Δ 's given by the two formulas. Straumanis and Ievins¹, as the arithmetic mean of their data, find $a_0 = 3.1584 \pm 0.0003$ Å (no temperature given). From Formula I and (16), I get $a_0 = 3.15835 \pm 0.00008$ Å; and from II and (17), $a_0 = 3.15839 \pm 0.00008$ Å¹). The errors given are the probable errors.

Table I. Tungsten powder photograph ($A_a = 0.0592348$). Formula I.

Copper $K\alpha_1 = 1.537395$ Å, $K\alpha_2 = 1.541232$ Å, $K\beta_1 = 1.38935$ Å.

Line	S mm	$\frac{1}{2}\Phi$ radians	$\cos^2 \frac{1}{2}\Phi$	Plane	α	δ I	$\cos^2 \frac{1}{2}\Phi \rightarrow K\alpha_1$		$v \times 10^6$		$\Delta \times 10^6$
							ass	exp	exp	calc	
1	49.04	.04271 ₈	.082 835	123 α_1	14	5.7	0.82 929	0.82 835	+94	+92	+ 2
2	48.38	.4214 ₈	.83 267	α_2	14	5.5	.82 929	.82 853	76	90	—14
3	42.35	.3689 ₀	.86 998	033 β	18	5.4	1.06 623	1.06 526	97	86	+11
4	26.55	.2312 ₇	.94 746	004 α_1	16	2.0	.94 776	.94 746	30	31	— 1
5	25.30	.2203 ₈	.95 221	α_3	16	1.8	.94 776	.94 747	29	27	+ 2
6	20.85	.1816 ₂	.96 738	024 β	20	1.5	1.18 470	1.18 453	17	22	— 5

1) Using my method with focusing cameras, Jette and Foote have reported that at 25° $a_0 = 3.15837 \pm 0.00003$ Å. This value however has been corrected for refraction.

Normal Equations.

$$101.4 D + 344.8 \Delta A + 1615.3 \times 10^{-5} = 0$$

$$344.8 D + 1628. \Delta A + 5410. \times 10^{-5} = 0$$

$$\Delta A = + 0.18 \times 10^{-5} \quad A = 0.0592366 \pm 0.0000032$$

$$D = -16.55 \times 10^{-5} \quad a_0 = 3.1583_5 \pm 0.0000_8 \text{ \AA.}$$

Table II. Formula II. (All the data except the δ 's are given in Table I.)

Line	δ II	$v \times 10^5$ calc	$\Delta \times 10^5$
1	6.5	+ 92	+ 2
2	6.3	89	- 13
3	6.1	86	+ 11
4	2.1	29	+ 1
5	1.9	27	+ 2
6	1.6	22	- 5

Normal Equations.

$$129.7 D + 385.0 \Delta A + 1826.8 \times 10^{-5} = 0$$

$$385.0 D + 1628. \Delta A + 5410 \times 10^{-5} = 0$$

$$\Delta A = + 0.02 \times 10^{-5} \quad A = 0.0592350 \pm 0.0000030$$

$$1) D = -14.15 \times 10^{-5} \quad a_0 = 3.1583_9 \pm 0.0000_8 \text{ \AA.}$$

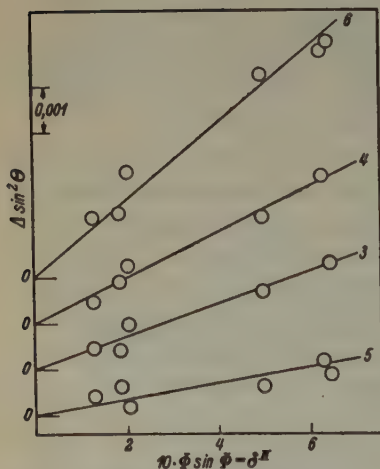


Fig. 5. The validity of Formula II for various types of error.

My critics supply an even more satisfactory demonstration of the validity of my assumptions by the extensive data which they present in their Table VI; this gives the shift $\Delta\theta$ in the angle θ resulting from different sources of error taken separately. If my formulas are correct then $\Delta \sin^2 \theta$ above $\theta = 60^\circ$ should be linear with $\sin^2 \Phi$ (Formula I) or with $\Phi \sin \Phi$ (Formula II), approaching zero as $\Phi \rightarrow 0$. I have tested these relations on the largest errors which they report; the numerical data in Table III gives the absolute values of $\Delta\theta$ and $\Delta \sin^2 \theta \times 10^5$ ($= \Delta$). Since the graphical tests of

1) The shrinkage determined experimentally by Straumanis and Ievinš is 0.28%. The computed shrinkage is 20 D or 0.28%. In this film, therefore, all errors but that of film shrinkage are negligible.

Formulas I and II are identical in appearance, only that of Formula II is shown in Fig. 5.

Table III.

1	2	3		4		5		6			
Plane	θ°	0.54 mm		0.75 mm		0.07 mm		0.5 mm displ.		δ^I	δ^{II}
		sample		Marktube		eccentricity		of sample			
		$\Delta\theta^\circ$	Δ	$\Delta\theta^\circ$	Δ	$\Delta\theta^\circ$	Δ	$\Delta\theta^\circ$	Δ		
123 α_1	65.600	0.173	230	0.111 ?	140	0.068	90	0.392	510	5.7	6.5
123 α_2	65.913	.208 ?	270	.247	320	.094	120	.378	490	5.6	6.3
033 β	68.927	.144	170	.196	230	.055	65	.372	440	4.5	5.0
004 α_1	76.795	.127	98	.158	125	.026	20	.300	230	2.0	2.1
004 α_2	77.410	.060	43	.120	90	.088	64	.187	140	1.8	1.9
024 β	79.610	.075	46	.072	46	.067	43	.204	130	1.3	1.3

In this figure the origins have been shifted to avoid confusion, and the two points which Straumanis and Levinš have marked as doubtful have been omitted. The agreement of the data with my formula is excellent, considering the large value of the systematic errors, and the resulting difficulty of measurement emphasized by the authors. Insofar as film shrinkage or radius errors are concerned, the validity of Formula II is limited only by the fact that we have neglected higher order terms than the first in the original Taylor expansion (5). By direct comparison it is easy to show that Formula II is correct for $\Phi < 60^\circ$ to one unit in the fifth decimal in $\cos^2 \frac{1}{2}\Phi$ for shrinkage or radius errors up to 0.5%. Formula II is therefore satisfactory for eliminating even the largest errors due to absorption, eccentricity, or film shrinkage which are likely to be encountered in work laying any claim to high precision.

Section 2.

We now pass to a brief discussion of the error formulas in Debye cameras such as those used by Bradley and Jay. In these cameras the middle of the film is at the point where the primary X-ray beam leaves the camera, and the ends of the film are near the slit; the measured line separations S therefore give θ directly, rather than Φ . The proofs in § 1 apply to this case also as regards absorption and eccentricity errors; but the formulas given do not apply to shrinkage errors, and they are inapplicable unless a shrinkage correction is

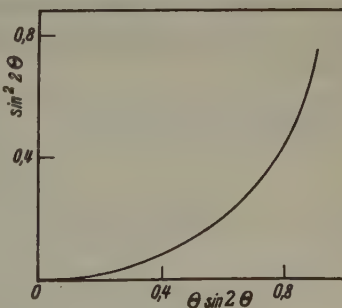


Fig. 6.

also made. Shrinkage produces an error in θ , $\Delta\theta \sim \theta$, and therefore from the expansion (5) in terms of θ , $(\Delta \sin^2 \theta)_r \sim \theta \sin 2\theta$. If Formula I is correct for shrinkage errors, then $\theta \sin 2\theta$ should be approximately linear with $\sin^2 2\theta$. This is not true as seen from Fig. 6, and therefore Formula I does not eliminate the effect of shrinkage errors. The same reasoning holds for Formula II. One might add to Formula I or II the additional term $D\theta \sin 2\theta$ to correct for shrinkage also, thus giving

$$(\Delta \sin^2 \theta)_{\text{abs, ecc, } r} = D \sin^2 2\theta + D'\theta \sin 2\theta, \quad (18)$$

but this will usually be unsatisfactory. The precision of the results is likely to be low when the limited number of lines usual in precise powder photographs are forced to give not only the lattice constants, but also two correction terms. This method is therefore not recommended; it is much better to apply a shrinkage correction by any of the experimental methods such as the use of calibration marks in the camera, and then to use Formula I or II to eliminate the effect of absorption and eccentricity. In view of the fact that this must be done with graphical methods such as that of Bradley and Jay, this is not a disadvantage peculiar to my analytic method.

Summary.

A general method has been developed to eliminate the effect of the most important systematic errors in precise powder photographs, those due to absorption, eccentricity, and film shrinkage, when the photographs are taken so that the middle of the film is at the slit of the camera. It is independent of any standard substances or camera calibration marks, and it is applicable to various crystal classes without modification; the results depend only on the value of the X-ray wavelength. When the camera construction is such that the ends of the film are near the slit, a shrinkage correction must first be made before the method is applicable. For this reason powder cameras should be constructed so that the primary X-ray beam enters, rather than leaves, the camera through the middle of the film.

Received 7 April 1936.

Crystal Structure of β -Titanium.

By W. G. Burgers and F. M. Jacobs, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven-Holland.

Recent measurements of the electric resistance of titanium by J. H. de Boer and J. D. Fast¹⁾ and of the specific heat and other properties of this metal by F. M. Jaeger, E. Rosenbohm and R. Fonteyne²⁾ have shown that it exists in two different modifications, the transition point lying at about 900° C ($882 \pm 20^\circ$ C according to de Boer and Fast for the pure oxygenfree metal). The behaviour of titanium is thus similar to that of the related metals zirconium and hafnium, for which the existence of two modifications was already known from measurements of the temperature-dependance of several of its physical properties and from metallographic observations³⁾.

For all these metals the crystal structure of the α -modification, stable at room-temperature, is hexagonal close-packed; that of the high-temperature β -modification was determined for zirconium a few years ago⁴⁾ and proved to be cubic body-centred. We have now found this same structure for β -titanium, using a high-temperature vacuum camera, similar to that applied in the case of zirconium: a titanium wire of 300 μ thickness, held taut by a tungsten spiral, was mounted as a filament in the centre of a lamp, made of thin Lindemann-glass, transparent for X-rays (*Cu-K α* -radiation); the lamp itself was fixed in the cover of an ordinary Debye-Scherrer camera, and could be rotated about its axis.

In this way X-ray rotation photographs of a definite part of the wire, while being heated at various temperatures, could be obtained.

Table I shows the data calculated from a photograph⁵⁾ taken at about 900° C (lines of higher order than $\Sigma h^2 = 10$ have been omitted, as they could be measured with certainty on a few films only).

1) de Boer, J. H., Burgers, W. G., and Fast, J. D., Proc. Acad. Amsterdam (1936).

2) Jaeger, F. M., Rosenbohm, E., and Fonteyne, R., Proc. Acad. Amsterdam (1936).

3) Zwikker, C., Physica 6 (1926) 364; Vogel, R., and Tonn, W., Z. anorg. allg. Chem. 202 (1931) 292; Jaeger, F. M., and Veenstra, W. A., Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53 (1934) 917.

4) Burgers, W. G., Z. anorg. allg. Chem. 205 (1932) 84; Nature 129 (1932) 284.

5) As a consequence of the scattering by the Lindemann-glass, the actual photographs are not good enough for reproduction.

Table I.

θ	$\sin^2 \theta$	Σh^2	$A = \frac{\sin^2 \theta}{\Sigma h^2}$
19.2°	0.108	2	0.054 ₀
27.7	0.216	4	0.054 ₀
34.6	0.323	6	0.053 ₈
41.0	0.431	8	0.053 ₈
47.1	0.536	10	0.053 ₆

Putting $A = 0.053_8$, $a = 3.32 \text{ \AA}$; the density ρ , calculated for two atoms in the unit-cell, amounts to 4.31 (that of α -Ti at room temperature is 4.42).

In table II the parameter values for zirconium and titanium have been collected.

Table II.

Roomtemperature ¹⁾		ρ	About 900° C	
α -Zr: $a = 3.22_3 \text{ \AA}$	$c = 5.12_3 \text{ \AA}$	6.52 ₈	β -Zr: $a = 3.64 \text{ \AA}$	6.39
α -Ti: $a = 2.95_3 \text{ \AA}$	$c = 4.72_9 \text{ \AA}$	4.42	β -Ti: $a = 3.32 \text{ \AA}$	4.31
Zr: Ti	1.09 ₁	1.08 ₃		1.08 ₇

It seems likely that the transition of α into β -titanium can take place by means of a homogeneous process of deformation, probably similar to that found for zirconium²⁾. It was, at least, observed that a cubic β -crystallite regained its original orientation after transition into the hexagonal α -phase and back again.

Summary.

β -Titanium, which is stable above $\pm 900^\circ \text{ C}$ ($882 \pm 20^\circ \text{ C}$ according to de Boer and Fast: see text) has a cubic body-centred structure with two atoms in the unit-cell. Its side-length at a temperature only little above the transition point is 3.32 \AA .

1) Compare M. C. Neuburger, Gitterkonstanten 1936, Z. Kristallogr. **93** (1936) 1.

2) Burgers, W. G., Physica **1** (1934) 561; Pap. and Disc. Intern. Conf. Physics London 1934, Vol. II, p. 158.

Eindhoven, March 12 1936.

Received 27 April 1936.

Electron-Diffraction Photograph of a Random Arrangement of "Cross-Grating Crystallites".

By W. G. Burgers, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampen-fabrieken, Eindhoven-Holland.

The question as to the diffraction-effect of monochromatic waves by a random arrangement (with regard to all directions in space) of cross-gratings (i. e. the appearance of a Debye-Scherrer photograph of a "powder" of two-dimensional crystallites) has been treated by M. von Laue¹), who showed that a system of interference rings with asymmetric intensity distribution is formed: while decreasing gradually with increasing diffraction angle θ , the intensity across each ring falls abruptly to zero at the side of small diffraction angle, the boundary being fixed by $\sin \frac{1}{2} \theta_b = \lambda / 2d_{hk}$, where d_{hk} might be considered as the Bragg-spacing of the prism plane $hk0$ of a three-dimensional lattice, formed by adding to the cross-grating a third periodicity perpendicular to its plane.

The occurrence of a sharp boundary of the interference lines at the side of small θ can be understood by means of Ewald's conception of the reciprocal lattice, as can be deduced from treatises by several authors²). For sake of clearness this one point may be illustrated here again by means of fig. 1 for the special case of diffraction of fast electrons (≈ 50 kV), for which, on account of their short wave-length (a few hundredth Å) the "sphere of reflection" can be replaced for practical purposes by a flat plane perpendicular to the incident beam. Let O be the origin of the cross-grating crystals, i the incident beam, then p represents the line of intersection of the flat plane of reflection with the plane of the drawing. The irradiated specimen can be represented by a random arrangement of "reciprocal cross-gratings" with their common origin at O . Each reciprocal cross-grating consists of a number of rods, perpendicular to the plane of the grating, at mutual distances a_1 and b_1 , given by $(aa_1) = 1$ and $(bb_1) = 1$, where a and b are the periodicities of the actual cross-grating.

Now on a photographic plate perpendicular to the incident beam the complete pattern of diffraction spots corresponding to all the possi-

1) von Laue, M., *Z. Kristallogr.* **82** (1932) 127.

2) See for example: Kirchner, F., *Ann. Physik* **13** (1932) 53; Schiebold, E., *Kolloid-Z.* **69** (1934) 266; Laves, F., and Nieuwenkamp, W., *Z. Kristallogr.* **90** (1935) 273.

tions of a definite reciprocal rod (hk) is practically identical with the locus of the points of intersection S of the said rod with the plane of reflection p^1 .

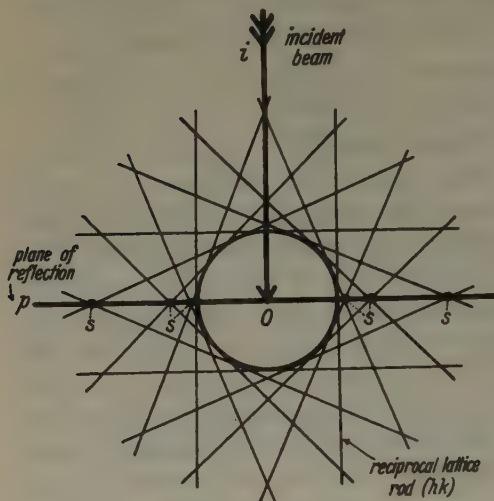


Fig. 1. Schematic representation of the occurrence of a sharp inner boundary for a diffraction ring due to a "cross-grating powder".

As the totality of positions of a given rod (hk) envelops a sphere (with radius equal to the distance of the rod to the origin of the reciprocal lattice), it is clear that the above-mentioned locus forms a ring, which is sharply limited at the inside (small θ) while extending to infinity at the outside²).

As far as known to us, the actual occurrence of such a type of photograph has only³) been described for diffraction with X-rays in an investigation of D. Wilm

and U. Hofmann⁴) on different kinds of carbon soot. These authors give in their paper the photometer curve of an X-ray photograph of acetylen-soot, which for the interference lines due to the prism planes

1) Thomson, G. P., Proc. Roy. Soc. London (A) **133** (1931) 1; see also Kirchner, F., loc. cit.; Darbyshire, J. A., and Cooper, E. R., Proc. Roy. Soc. London (A) **152** (1935) 404.

2) The above construction (and the similar construction for the case of diffraction of X-rays) explains only the occurrence of the sharp boundary of the interference lines. As set forth in von Laue's paper, the exact intensity distribution across the rings depends on factors like the extension of the cross-grating, the width of the incident beam, the form of the grating elements and the "transparency" of the gratings. A steep rise to maximal intensity for $\theta = \theta_0$ and a gradual decrease with increasing θ may be expected to occur for transparent cross-gratings, built up of lattice-elements, the dimension of which in a direction perpendicular to the grating is not large compared with λ : compare footnote 3.

3) Herrmann, K., and Krummacher, A. H., Z. Kristallogr. **81** (1932) 317, have ascribed the occurrence of definite diffraction lines in X-ray photographs of some crystalline liquids to the presence of cross-gratings of long-shaped molecules. It follows from von Laue's paper (compare footnote 2) that in this case sharp rings are to be expected, and thus the above-discussed asymmetrical character of the interference rings is not observed.

4) Wilm, D., and Hofmann, U., Kolloid-Z. **70** (1935) 21.

shows the type of intensity distribution as predicted by von Laue. The authors conclude herefrom that in this case they deal with a carbon-preparation consisting of graphite layers of one atom thickness each which lie parallel to each other (as the reflection (0002) is observed) but which are disoriented with regard to the directions in the plane of the layers.

In the course of an investigation of rolled and recrystallised strip of (commercial) nickel-iron, we made some electron-diffraction photographs (using electrons of about 58 kV) of very thinly etched band. For this purpose the strip of originally 0,1 mm thickness was treated with

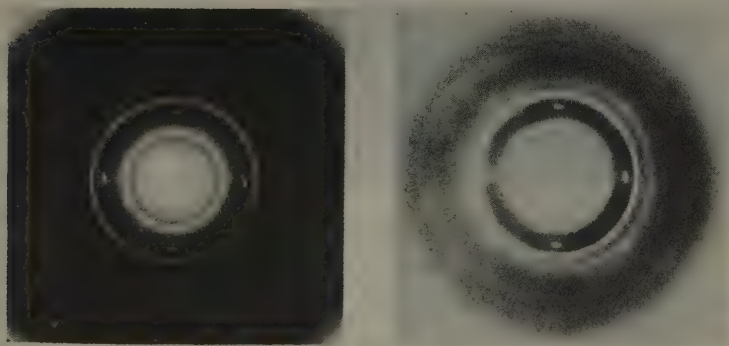


Fig. 2. Electron-diffraction rings due to a "cross-grating powder".

nitric acid so long that a kind of texture was obtained to some extent similar to the nervation of a leaf. A small piece of it was supported by metal gauze¹⁾ and could in this way be investigated with electron-rays passing through it. The recrystallised band, in which the crystallites occupy the so-called "cube-position"^{1a)} (a (100)-plane and a [100]-direction parallel to the plane and direction of rolling respectively), gives normally a "single crystal" photograph, with sharp points at the corners of squares²⁾. In some cases, however, photographs of the type as reproduced in fig. 2 were obtained³⁾.

1) Finch, G. I., Quarrell, A. G., and Wilman, H., *Trans. Faraday Soc.* **31** (1935) 1054. 1a) Burgers, W. G., and Snoek, J. L., *Z. Metallkunde* **27** (1935) 158.

2) These photographs will be published elsewhere. Compare also the beautiful photographs of hammered platinum foil by Trillat, J. J., and v. Hirsch, Th., *Z. Physik* **75** (1932) 784, figs. 12 and 17.

3) The two reproductions of fig. 2 correspond to different methods of reproduction (in some way similar to that described by Trendelenburg, F., und Franz,

Although a few "single crystal points" are still visible, the main feature of the photographs consists of a number of rings, which show clearly (especially the innermost ring) an intensity distribution as set forth in the beginning of this paper, characteristic for a random arrangement of two-dimensional gratings¹⁾.



Fig. 3. Photometer curves of the three innermost diffraction rings of Fig. 2.

The asymmetrical distribution of the intensity across the rings is especially clear from the photometer curves in fig. 3, which have been obtained from two different photographs and correspond to the innermost three rings²⁾.

In the following table the diameters D of the inner boundaries of the rings are given, together with the squares of these quantities, and the "spacings" d_{hk} calculated from them ($\lambda \approx 0,051 \text{ \AA}$, distance specimen photographic plate $\approx 35 \text{ cm}$).

$D \text{ (mm)}$	D^2	$d \text{ (\AA)}^2$	hk
13.4	$180 : 1 = 180$	2.67	10
23.3	$542 : 3 = 181$	1.54	11
27.0	$729 : 4 = 182$	1.33	20
35.5	$1260 : 7 = 180$	1.01	21
40.4	$1630 : 9 = 181$	0.89	30

The table shows that D^2 for the successive rings is proportional to 1:3:4:7:9, thus indicating the presence of a hexagonal cross-grating;

E., Wiss. Veröffentl. Siemens Konz. 13, Heft 1, 48 (1934)), chosen so that the various rings are visible. As a consequence of the pronounced blackening of the centre-part of the photograph, it was impossible to get all the rings clear on one reproduction.

For this reason it is clear that the intensity distribution as shown by the photometer curves of fig. 3 does not correspond exactly to any of the reproductions.

1) That actually a random arrangement of cross-gratings is present finds moreover a confirmation in the fact that photographs obtained from the specimen after rotating it for about 40° around a line perpendicular to the incident beam were identical as to the appearance of the rings.

2) Compare footnote 3) p. 303.

3) These values have been calculated using the nickel-iron single crystal spots for calibration; its lattice-constant is 3.58 \AA .

from the values of d_{hk} it follows that the side-length of the fundamental rhomb amounts to 3.08 Å.

The question what forms the "material" of which the cross-grating structure is built must be left unanswered for the present¹⁾.

In connection with von Laue's paper on diffraction effects of such structures, however, the actual occurrence of photographs of the predicted type seemed to us of sufficient interest to publish these results.

The actual diffraction photographs were taken by Mr. J. J. A. Ploos van Amstel, whom I wish to thank sincerely for his help.

Summary.

The occurrence of an electron diffraction photograph showing interference rings with asymmetric intensity distribution is discussed in connection with a paper by M. von Laue regarding the diffraction effect of monochromatic waves by a random arrangement of cross-gratings. It has been concluded that the photograph represents an actual example of this effect.

1) The fact that the rings were only observed in a few cases and not with all the etched strips suggests the possibility that their occurrence might be due to accidental causes, like the exact method of etching, etc. Perhaps the possibility might be considered whether "two-dimensional layers" of FeO (+ NiO) could have been formed, assuming that layers parallel to an octahedral plane can exist of these substances: in the three-dimensional crystals these layers are built up of alternating triangular planes of $Fe(Ni)$ and O atoms, the side-length of the equilateral elementary triangles being about 3.03 Å in FeO , and 2.95 Å in NiO . In comparing these values with the observed periodicity of 3.08 Å, it should be kept in mind that the $Fe(Ni)-O$ distance in a two-dimensional layer might be different from the corresponding distance in the three-dimensional structure (compare for calculations regarding this question for $NaCl$: Zwicky, F., *Helv. phys. Acta* 3 (1929) 269, according to which differences of several percent might be expected).

Eindhoven, March 24 1936.

Received 27 April 1936.

The Calculation of Precise Lattice Constants from X-Ray Powder Photographs.

By M. U. Cohen, Department of Chemistry — The City College —
College of the City of New York.

Abstract.

The method recently described by the author for eliminating the effect of systematic errors in powder photographs, has its utility increased by the use of short methods of computation. It is shown that in most cases the weights of the unknowns may be found without extra labor, and that when correctly computed the various possible estimates of error of the lattice constants are all equally valid and useful. The possibility of selecting an optimum set of reflections is discussed, and the difficulties of such a procedure are emphasized.

The recent successful application^{1) 2) 3)} of methods developed by the author⁴⁾ for the calculation of lattice constants from X-ray powder photographs makes it desirable to describe some further details of the technique of the computation, particularly since they differ materially from those described by Jette and Foote²⁾. It seems also in order to discuss some of the points raised by these authors.

The method of calculation used involves two steps: first, the addition of a theoretical term to the quadratic form of the Bragg law to take account of systematic errors; and second, the combination of the data by least squares to minimize the effect of accidental errors and to estimate the precision of the results.

Regarding the first step there is little to be added to what has already been written. It is perhaps worth noting that extensive tables of $\sin \theta$ and $\cos \theta$ are available⁵⁾ with the argument in radians. This makes it practicable to prepare tables of $\sin^2 \theta$, and a table of differences for interpolation may be written down without calculation if the derivative formula is used, i. e., $\sin^2(\theta + h) = \sin^2 \theta + h \sin 2\theta$. Large-scale graphs are also very convenient; they are easy to draw because of the linearity of $\sin^2 \theta$ over small regions of θ . Film shrinkage corrections are taken care of by the theoretical correction term probably more efficiently than by any experimental method, and certainly so in evacuated

1) Owen, Pickup and Roberts, *Z. Kristallogr.* A **91** (1935) 75; Owen and Pickup, *Philos. Mag.* **20** (1935) 1155.

2) Jette and Foote, *J. chem. Physics* **3** (1935) 605.

3) Cohen, *Diss. Columbia University* (1935); Walden and Cohen, *J. Amer. chem. Soc.* **57** (1935) 2591.

4) Cohen, *Rev. sci. Instrum.* **6** (1935) 68; *Z. Kristallogr.* **91** (1936) 288.

5) Van Orstrand, *Memoirs Nat. Acad. Sci.* **14** (1925).

cameras, where the shrinkage may be quite large. The change of film length in developing and fixing is smaller than that occurring in evacuated or hydrogen-filled cameras; these changes would be considerably less if X-ray film were supplied with the emulsion coated on a well-aged base.

When the observations have been secured they must be combined by the method of least squares. This involves setting up the normal equations, solving these equations, and estimating the precision of the results. There is only one way to set up the normal equations, and that is perfectly straightforward. In this connection the device¹⁾ of calculating corrections to assumed values, rather than the correct values themselves, rapidly becomes more valuable as the number of lines increases; else a very large number of figures must be carried along in the computations.

For solving the equations the Doolittle method²⁾ is to be preferred. It eliminates many redundant terms, and is adapted to tabular forms of solution which reduce the labor of keeping track of the various terms. The solution by this method soon becomes automatic. Further, if a computing machine is used which has carrying dials (Monroe K or later model, Marchant, Mercedes, etc.) the solution may be made almost self-checking, a very great advantage. The coefficients of each equation which act as multipliers are allowed to accumulate in the dials, thus summing the coefficients at the same time that multiplication by them is being performed. Almost every step in the solution may then be made to check the preceding one.

The determination of the precision of the data always involves finding the weights of the unknowns. While the expression for the weights may be set out in an elegant manner by the use of determinants³⁾, it is quite another matter to solve these expressions, particularly in the more complicated systems. If, however, a method of substitution such as the Doolittle scheme is used to solve the normal equations, it may be shown²⁾ that the weights of the two unknowns last eliminated are already given in the solution of the equations. This fact may be utilized in saving much labor. If instead of writing the observation equations in the form

$$\alpha A + \beta B + \dots + \delta D = \sin^2 \theta,$$

where A , B , contain the lattice constants, α , β , the indices, and δD the correction term, we write

$$\delta D + \dots + \beta B + \alpha A = \sin^2 \theta,$$

1) Cohen, l. c. 2) Brunt, *Combination of Observations* (Cambridge University Press). 3) Jette and Foote, l. c.

then if A and B are eliminated last their weights may be found immediately when the normal equations have been solved for the values of A and B . This means that up to the orthorhombic system no additional work is required to find the weights of the terms containing the lattice constants. In the orthorhombic case one additional term must be carried for the C constant; this takes but a short time.

At this point it is profitable to consider the problem of weighting the observations. Some workers have given different weights to their lines, for example, assigning a weight of two to the α_1 reflections and a weight of one to the α_2 reflections. This has no justification in precise work since the line spacings of weak reflections are as reproducible as those of strong reflections and, indeed it makes very little difference so far as the resulting values of the lattice constants are concerned. It does however influence the probable error. A more logical procedure might appear to be weighting the lines according to their different $\sin^2 \theta$ values. Such formulas may easily be derived, say on the assumption that the errors in the θ 's are normally, that is, randomly, distributed. This is usually not true; since the lines at higher angles are broader, their positions are less well determined than those at lower angles. It turns out both theoretically and experimentally that the resulting non-random distribution of $\Delta\theta$'s is of a character to make the resulting distribution in the $\Delta \sin^2 \theta$'s approximately normal. If the broadening of reflections at high angle is due to say inhomogeneities in the lattice, temperature variations of the sample during the exposure, or to any factor which produces an effect analogous to these, then the Bragg law gives $-\Delta\theta/\tan \theta = \Delta d/d$, and the line broadening is $\Delta\theta = k \tan \theta$. A change of this amount produces in $\sin^2 \theta$ a change $\Delta \sin^2 \theta = \sin 2\theta \Delta\theta = k \tan \theta \sin 2\theta$. This has a value of $2.0 k$ at $\sin^2 \theta = 0.996$, and a value of $1.4 k$ at $\sin^2 \theta = 0.70$, so that the distribution in $\Delta \sin^2 \theta$ is, closely enough for the purpose of weighting, uniform over this range. Even the very slight advantage apparently possessed by the low angle reflections disappears when one considers the psychological effects encountered in measuring close doublets by eye, or the overlapping of the doublets at lower angles. At both low and high angles, therefore, the accidental error in $\sin^2 \theta$ will be randomly distributed, although the lines are much broader at the higher angles. The observation equations thus are automatically weighted as written, the weights of the various $\sin^2 \theta$'s being identical.

The weights of the unknowns A , B , etc., depend on the indices of the reflecting planes, and, due to the correction term, on the position

of the lines. The question then arises, is there an optimum set of planes from which to determine the lattice constants? It may be that there is such a set, but the method for finding it given by Jette and Foote¹⁾ is not quite the one that is needed. Not only does this method require that a large number of combinations of different planes be tried, but also it is based on a premise which seeks merely equal precision of the parameters, and not the maximum precision of each. If we examine their table II, it would appear that the distribution in VII-229 is the best of three sets. Film VIII-8 is a complete set: if we remove from this those three reflections missing in VII-229, another state of affairs appears. The probable error in a_0 from the VII-229 distribution is 1.6 times that in the complete set; that in c_0 is 1.4 times greater. Certainly one would prefer to use the complete set, rather than the incomplete one. The difficulty is further emphasized if one examines their VIII-35 distribution. In this film the two lowest lying reflections are missing. One might well consider these to "have the least effect on the extrapolation", but omitting only these two increases the probable error in a_0 by a factor of 2.5, and that in c_0 by 1.2. Here, it is true, the Jette and Foote criterion of the desirability of equal precision also considers the distribution a poor one, but the accidental nature of its agreement with that of maximum precision is clear. In some orthorhombic solid solutions studied by the author²⁾, omitting two 501 reflections at high $\sin^2 \theta$ from a total of nineteen increases the probable error in a_0 from 0.004% to 0.01%, while leaving unaffected b_0 and c_0 . This large difference might seem plausible at first glance because of the high value of the h index. However, if we return to the VIII-35 film above, it is the omission of 104 planes which decreases the a_0 precision considerably, while it leaves that of c_0 almost unchanged. These examples indicate the complexity of the problem of determining the optimum line distribution. It seems best to step warily in this very delicate matter of rejecting, that is, selecting observations.

In other respects the viewpoint of the author differs somewhat from that of Jette and Foote. Thus in the matter of reporting the precision of their data, they adopt the "fiducial value". This choice is debatable for two reasons; first, the usage is not usual in the physical sciences; and second, the advantage gained by reporting these limits rather than the standard error or the probable error is largely illusory. The fiducial value of the error and the probable error are each found by multiplication

1) L. c. 2) Walden and Cohen, l. c.

of the standard error by numerical factors¹⁾. As the number of lines increases the ratio of the "1 in 20" chance of the correctness of the reported limits of error represented by the fiducial value to the "50:50" chance represented by the probable error approaches a constant value; for a small number of lines it is quite large. This means simply that the assignment of a probable error to the relatively small number of observations usual in precise powder photographs should be regarded with caution. A more direct way of regarding this question is to recall that statements of error are only estimates; they are themselves subject to an error which increases rapidly as the number of observations decreases. Thus, up to ten or so observations the probable error in the probable error runs roughly from 70% to 25%, i. e., any statement of the probable error is quite doubtful. This situation applies not only to the probable error, but also to any other precision estimate, including the standard error and the fiducial value. One should therefore state both the precision measure and either its estimated error or the number of observations; this precept has fortunately been followed by Jette and Foote. Since all correctly evaluated precision measures are equally valid and useful descriptions of the data, the author's preference for the probable error rather than for the fiducial value is based on the common use of the former.

The use of a refraction correction in the Bragg law applied to powders is regrettably still of uncertain validity. While the precision now attainable makes it seem that such a correction should be made, its form and magnitude are doubtful. It is to be hoped that when such corrections are applied definite statements will be made of the difference between the corrected and uncorrected results. Some preliminary data secured by the author indicate that the uncorrected diffraction patterns of nickel and copper taken with copper radiation give lattice parameters identical within a few thousandths of a percent with the results secured with calcium radiation. Within these limits they are also in agreement with the corrected values found by Jette and Foote. Further work to clear up this point is very desirable, particularly since X-ray powder photographs now permit a precision comparable with that of wavelength determinations.

1) Fisher, *Statistical Methods for Research Workers*, § 29 (Oliver and Boyd); Sterne, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* **20** (1934) 565. These deal with the theory of small samples.

Received 7 April 1936.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Struttura del Pirofosfato di Uranio: UP_2O_7 .

Di Giorgio Peyronel in Milano.

In continuazione del lavoro di G. R. Levi e G. Peyronel sulla struttura della serie isomorfa cubica, di gruppo spaziale $T_h^6 - Pa 3$, dei pirofosfati di Si , Ti , Zr , Sn , $Hf^{(1)}$ viene dimostrata, colla determinazione del suo lato di cella e delle sue interferenze specifiche, l'appartenenza a detta serie di un sesto termine UP_2O_7 già descritto nella letteratura come monometrico²⁾.

Colani ottenne dei cristalli cubici $\{100\} \{111\}$ (Determinazione cristallografica di Schulten³⁾) per azione di ossicloruro di fosforo su ossido di uranio o per arroventamento di ortofosfato di uranio tetravalente in corrente di anidride carbonica.

UP_2O_7 . Anticatodo = Fe .

N	2θ	I	$2\theta_{corr.}$	θ	$\sin \theta$	d	hkl	a_0
1	27,0	m	26,53	13,16	0,2296	4,210	200	8,42
2	33,0	dd	32,54	16,16	0,2802	3,450	211	8,44
3	38,4	mf	38,00	19,00	0,3256	2,970	220	8,40
4	40,6	dd	40,15	20,04	0,3432	2,818	300	8,44
5	42,8	dd	42,36	21,11	0,3614	2,675	130	8,45
6	45,0	fm	44,58	22,17	0,3791	2,550	113	8,46
7	47,0	d	46,58	23,17	0,3954	2,445	222	8,47
8	48,9	dd	48,49	24,14	0,4110	2,352	230	8,48
9	51,0	d	50,60	25,18	0,4274	2,262	123	8,47
10	55,0	dd	54,61	27,18	0,4585	2,110	400	8,44
11	59,8	m	59,42	29,43	0,4960	1,950	133	8,50
12	61,5	f	61,13	30,34	0,5087	1,900	240	8,50
13	65,1	dd	64,74	32,22	0,5355	1,806	233	8,48
14	67,9	mf	67,55	33,46	0,5560	1,739	224	8,52
15	72,6	mf	72,27	36,08	0,5900	1,639	115	8,52
16	79,8	dm	79,50	39,45	0,6400	1,510	440	8,54
17	84,2	m	83,92	41,58	0,6687	1,445	135	8,55
18	85,9	m	85,63	42,49	0,6800	1,422	224	8,54
19	91,5	d	91,26	45,38	0,7148	1,352	260	8,55
20	95,9	m	95,68	47,50	0,7413	1,305	335	8,56
21	97,2	m	97,00	48,30	0,7492	1,290	226	8,56
22	107,2	m	107,03	53,31	0,8040	1,202	551	8,58
23	109,0	m	108,84	54,25	0,8140	1,188	640	8,58
24	115,0	ff	114,86	57,26	0,8432	1,147	642	8,58
25	119,95	ff	119,83	59,55	0,8652	1,118	553	8,59
26	136,1	ff	136,03	68,01	0,9280	1,042	820	8,59
27	144,9	f	144,85	72,25	0,9540	1,014	822	8,60
28	153,0	f	152,97	76,29	0,9720	0,995	751	8,62

1) Z. Kristallogr. (A) **92** (1935) 190—209.

2) Groth, Chem. Kryst. II, 789.

3) Ann. Chim. Physique **12** (8) (1907) 120.

Il composto venne da me così preparato: del cloruro di uranile venne ridotto con idrosolfito sodico a cloruro di uranio tetravalente UCl_4 ; dalla soluzione di quest'ultimo venne precipitato mediante fosfato di sodio monoacido Na_2HPO_4 l'ortofosfato di uranio $UH_2(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ gelatinoso, che per cinque o sei congelamenti successivi cristallizza e può essere filtrato e convenientemente lavato.

Per arroventamento a 700° in corrente di HCl gassoso secco e di CO_2 l'ortofosfato si trasforma in pirofosfato UP_2O_7 cristallizzato in cubottaedri di dimensioni però non sufficienti per avere un Lauefotogramma.

Il Debye-fotogramma, le cui misure calcolate sono qui riportate, molto netto e chiaro, si ordinò in modo perfettamente analogo a quello dei corrispondenti altri cinque termini della serie, dando un valore del lato a_0 della cella elementare di $8,61 \pm 0,01 \text{ \AA}$ la cui proporzionalità alle altre costanti reticolari della serie corrisponde in modo soddisfacente alla proporzionalità dei raggi ionici dei metalli tetravalenti dati dalla letteratura.

Infatti:

	valori medi dei raggi ionici	costanti reticolari nei pirofosfati
Si^{4+}	0,40 Å	7,46 Å
Zr^{4+}	0,80 Å	8,20 Å
U^{4+}	1,05 Å	8,61 Å

Si può quindi affermare, dato l'isomorfismo di questo composto con gli altri, che anch'esso appartiene al gruppo spaziale di simmetria $T_h^h - Pa 3$ con un ordinamento atomico reticolare del tutto analogo a quello descritto per lo ZrP_2O_7 nella memoria succitata, con quattro molecole nella cella elementare e con la seguente disposizione di punti equivalenti:

U	in	posizione	(a): (000)
O''	»	»	(b): $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$
P	»	»	(c): (uuu)
O'	»	»	(d): (xyz)

indicando con O'' e con O' rispettivamente gli atomi centrali e periferici dei gruppi $O'_3 \equiv P - O'' - P \equiv O'_3$.

La densità calcolata del composto è di 4,288.

Zusammenfassung: Als ein weiteres Glied der Pyrophosphate vierwertiger Metalle wird die Verbindung UP_2O_7 untersucht und festgestellt, daß dieselbe tatsächlich dem gleichen Strukturtyp angehört, wie er für die Pyrophosphate von Si , Ti , Zr , Sn und Hf gefunden wurde. Die Kantenlänge des Elementarwürfels mißt im Falle des UP_2O_7 $a = 8,61 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Berechnete Dichte: 4,288.

Ricevuto 2 maggio 1936.

Plagioklas aus der Lieserschlucht bei Spittal a. d. Drau.

Von L. Dolar-Mantuani, Ljubljana, Jugoslawien.

Es werden nach der Fedorow-Methode ermittelte Konstanten eines Albit-Oligoklases, über dessen chemische Analyse in dieser Zeitschrift berichtet wurde, wiedergegeben.

Es ist von größter Wichtigkeit zur Vervollständigung der Feldspatdiagramme, deren sich die Fedorow-Methode bedient, chemisch analysiertes Material auch optisch nach dieser Methode zu untersuchen. In der Arbeit von H. Heritsch »Mineralien aus der Lieserschlucht bei Spittal a. d. Drau«¹⁾ findet sich die chemische Analyse eines Plagioklases der Albit-Oligoklasreihe, dessen optische Untersuchung, welche die Lage der optischen Elemente im Kristallgebäude nicht erschöpfend erfaßt, mit Vorliegendem eine Vervollständigung erhält. Verfasser führte die dazu notwendigen Untersuchungen durch und ist Herrn H. Heritsch für die bereitwillige Überlassung eines Handstückes des in Frage kommenden Materials zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

Das Handstück enthielt neben relativ großen, weißen Plagioklaskörnern dunkelgrüne Hornblende, sowie auf einer Seite kleine Granatkristalle. Es wurden daraus zwei Dünnschliffe hergestellt, deren Dicke zum Zwecke genauerer Beobachtungen zum Teil über 0,07 mm gehalten wurde. Dadurch wurde eine äußerst große Empfindlichkeit bei Bestimmung der Symmetrieachsen der Indikatrix und der Spaltbarkeit erreicht. Weniger genau ließen sich die Beobachtungen der häufig vertretenen Zwillinglamellen nach dem rhombischen Schnitt durchführen. Die an Einschlüssen besonders reiche Grenze der Lamellen täuscht Spaltbarkeit vor, so daß man (vornehmlich, wenn keine Spaltbarkeit nach (001) auftritt) verleitet werden könnte, eine solche anzunehmen. Schnitte, in denen sowohl die Fläche (001) als auch *RS* beobachtet wurden, zeigten jedoch für die Koordinaten für *Nm* (β) beim rhombischen Schnitt einen viel niedrigeren Wert. Auf Grund dieser Tatsachen wurden beim ersten Korn, Schliff *a*, und beim dritten Korn, Schliff *b*, die Zwillinglamellen dem rhombischen Schnitt zugeordnet und dies bei der Berechnung des Mittelwertes der Koordinaten berücksichtigt.

Die Resultate der Untersuchungen nach der Fedorow-Methode sind in folgender Tabelle wiedergegeben. Es bedeuten: *B* = Zwillingachsse, *D* = Normale auf die Zwillingnaht, *L* = Normale auf die Zwillinglamellen, *S* = Normale auf die Spaltbarkeit. Die Anorthitmenge ist nach W. Nikitins²⁾ Einoktantendiagramm bestimmt (2, Taf. 3). Die auf Grund der Austrittspunkte beider optischen Achsen gemessenen Werte *2V* sind fettgedruckt und bei Bestimmung des Mittelwertes doppelt in Rechnung gestellt worden.

1) Heritsch, H., Mineralien aus der Lieserschlucht bei Spittal an der Drau. Z. Kristallogr. (A) 86 (1933) 253—269.

2) Nikitin, W. W., Korrekturen und Vervollständigungen der Diagramme zur Bestimmung der Feldspate nach Fedorows Methode. Mineral. petrogr. Mitt. 44, 2/3 (1933) 117—167.

Tabelle I.

Schliff a:

1. Korn. L^*	88°	7½°	82½°	⊥ (001)	20% An	SW ½°	$2V = +82°$
				oder RS	15% An	N 5½°	
$L/2$	40½°	79½°	89°	⊥ (010)	11% An	S ½°	$2V_1 = +83°$
$L=D_1^*$	85½°	8°	84°	⊥ (001)	22% An	SW ½°	$2V_2 = +86°$
				oder RS	6½% An	WNW 6°	
				oder	13% An	N 4½°	
2	82°	9°	86°	⊥ (001)	25% An	SW ½°	
				oder RS	8% An	NW 2°	
				oder	11% An	NNE 3°	
B_1	6°	83½°	89°	[010]	11½% An	S 1°	
2. Korn. L'	9°	84°	88½°	⊥ (010)	12½% An	S ½°	$2V = +80°$
R	86°	15°	75°	⊥ (001)	13½% An	NW 1½°	$R \wedge L' = 24°$
L''	84°	11°	81°	RS	5% An	WNW 5°	
				oder	12½% An	N 7½°	
3. Korn. R	82°	17°	75°	⊥ (001)	11% An	SE 1½°	$2V = 90°$
4. Korn. $L=R=D_1$	13°	78°	86°	⊥ (010)	10½% An	N 2½°	$2V_1 = +85½°$
2	12½°	77½°	89°	⊥ (010)	9% An	genau	
B_1	12°	78°	88°	⊥ (010)	10% An	N ½°	
5. Korn. R	78°	22°	72°	⊥ (001)	5% An	SE 1½°	$2V = +80°$
6. Korn. R_1	81°	22°	70°	⊥ (001)	6½% An	NW 1½°	$2V_1 = +79½°$
2	72°	27½°	70°	⊥ (001)	0% An	ESE 4°	$R \wedge L = 16°$
L_1	77½°	13°	85°	RS	6½% An	ESE 1½°	
2	74½°	16½°	84°	RS	6% An	E 4½°	
B_1	14°	76½°	88½°	[010]	2% An	SW ½°	
7. Korn. L	10½°	79½°	89°	⊥ (010)	11½% An	S ½°	$2V = +82°$
R	83½°	16°	75°	⊥ (001)	12% An	SE 1½°	
8. Korn. R	83°	15½°	76°	⊥ (001)	12% An	SE 1½°	$2V = +87°$
9. Korn. $R=L$	82°	12½°	80½°	⊥ (001)	14% An	SE 5½°	$2V = +85°$
				oder	23½% An	NNE 4°	
10. Korn. R_1	86½°	17°	73½°	⊥ (001)	12½% An	NW 2½°	$2V_1 = +82°$
2	83°	23°	68°	⊥ (001)	7½% An	NW 4°	$2V_2 = +80°$
L_1	86½°	4½°	88½°	RS	13½% An	genau	$R \wedge L = 18°$
2	82°	9°	86°	RS	8% An	W 2°	
				oder	10½% An	N 3°	
B_1	6°	83°	87½°	[010]	11½% An	N ½°	

Schliff b:

1. Korn. R	84½°	12°	82°	⊥ (001)	14% An	SE 7°	
				oder	24% An	NE 4°	$2V = +85°$
2. Korn. R'^*	84½°	17°	75°	⊥ (001)	11% An	SE 1½°	$2V = +84°$
R''	75°	88½°	15°	⊥ (110)	11½% An	WNW 13°	$R' \wedge R'' = 77°$
R^*	81°	15°	77°	⊥ (001)	12% An	SE 3½°	$2V = +84°$
L	82°	9°	86°	RS	8% An	NW 2°	
				oder	11% An	NNE 3°	$R \wedge L = 17°$

* Gemessen an zwei verschiedenen Stellen des Kornes.

Tabelle I (Fortsetzung).

3. Korn. L	$82\frac{1}{2}^\circ$	8°	$87\frac{1}{2}^\circ$	\perp (001)	25% An	$SW\ 1\frac{1}{2}^\circ$	$2V = +78^\circ$
				oder RS	$8\frac{1}{2}\%$ An	$W\ 2\frac{1}{2}^\circ$	
				oder	$11\frac{1}{2}\%$ An	$N\ 1\frac{1}{2}^\circ$	$R \wedge L = 79\frac{1}{2}^\circ$
R	68°	$75\frac{1}{2}^\circ$	26°	\perp (110)	0% An	$WSW\ 3\frac{1}{2}^\circ$	
				oder \perp (110)	$17\frac{1}{2}\%$ An	$W\ 7^\circ$	
4. Korn. R	84°	15°	76°	\perp (001)	$12\frac{1}{2}\%$ An	$SE\ 1^\circ$	$2V = +88^\circ$
L	$82\frac{1}{2}^\circ$	8°	$88\frac{1}{2}^\circ$	RS	$10\frac{1}{2}\%$ An	$N\ 1^\circ$	$R \wedge L = 15\frac{1}{2}^\circ$
5. Korn. $R\ 1$	89°	11°	79°	\perp (001)	$16\frac{1}{2}\%$ An	$NW\ \frac{1}{2}^\circ$	$2V_1 = -85^\circ$
2	82°	14°	78°	\perp (001)	13% An	$SE\ 3\frac{1}{2}^\circ$	$2V_2 = +82^\circ$
$L=D_1$	$89\frac{1}{2}^\circ$	10°	80°	RS	5% An	$W\ 10\frac{1}{2}^\circ$	
				oder	15% An	$N\ 8\frac{1}{2}^\circ$	
2	82°	11°	82°	RS	$5\frac{1}{2}\%$ An	$W\ 3^\circ$	
				oder	$11\frac{1}{2}\%$ An	$NNE\ 6\frac{1}{2}^\circ$	
B_1	5°	86°	$86\frac{1}{2}^\circ$	[010]	$13\frac{1}{2}\%$ An	$N\ 1\frac{1}{2}^\circ$	$R \wedge L = 20^\circ$

Die Anorthitmenge schwankt, den Koordinaten der wichtigsten geometrischen Elementen nach, in folgenden Grenzen:

Tabelle II.

\perp (001)	von 0% An	72°	$27\frac{1}{2}^\circ$	70°	bis $16\frac{1}{2}\%$ An	89°	11°	79°
RS	» 6% An	$74\frac{1}{2}^\circ$	$16\frac{1}{2}^\circ$	84°	» 15 % An	$89\frac{1}{2}^\circ$	10°	80°
\perp (010)	» 9% An	$12\frac{1}{2}^\circ$	$77\frac{1}{2}^\circ$	89°	» $12\frac{3}{4}\%$ An	9°	84°	$88\frac{1}{2}^\circ$
[010]	» 2% An	14°	$76\frac{1}{2}^\circ$	88°	» $13\frac{1}{2}\%$ An	5°	86°	$86\frac{1}{2}^\circ$

Die gefundenen Mittelwerte für die einzelnen Koordinaten finden sich in

Tabelle III.

Koordinaten	Zahl der Beobachtungen	Anorthitmenge nach Nikitins Diagramm
\perp (001) $82\frac{1}{2}^\circ$ 17° 75°	16	$11\frac{1}{2}\%$ An
RS 83° $9\frac{1}{2}^\circ$ $84\frac{1}{2}^\circ$	13	$11\frac{3}{4}\%$ An
\perp (010) $11\frac{1}{2}^\circ$ 79° $88\frac{1}{2}^\circ$	6	$10\frac{1}{2}\%$ An
[010] $7\frac{1}{2}^\circ$ $82\frac{1}{2}^\circ$ 88°	4	10% An

Auf Grund der optischen Untersuchung folgt demnach eine Anorthitmenge von 11% An , die mit den Angaben der chemischen Analyse (1, S. 261) gut übereinstimmt:

$$\left. \begin{array}{l} 7,3\% \text{ or} \\ 81,6\% \text{ ab} \\ 11,1\% \text{ an} \end{array} \right\} 12\% \text{ an.}$$

Die Abbildungen zeigen die Einordnung der gefundenen Projektionspunkte in das Nikitinsche Einoktantendiagramm.

Die Mittelwerte liegen zum Teil auf den Kurven des Nikitinschen Diagramms selbst (\perp (010), [010]), zum Teil weichen sie nur wenig von ihnen ab (\perp (001)). Die bei RS auftretende größere Abweichung muß wohl durch geringere Genauigkeit der Beobachtungen erklärt werden. Der Winkel zwischen \perp (001) und RS beträgt im Mittel $18\frac{1}{2}^\circ$ (6 Beobachtungen).

Für den Winkel zwischen Achsenebene und M ($= Nm \wedge \perp (010)$) wurde der etwas abweichende Wert 79° (bei Heritsch 78°) gefunden, doch sind die Beobachtungen von (010) wenig zahlreich.

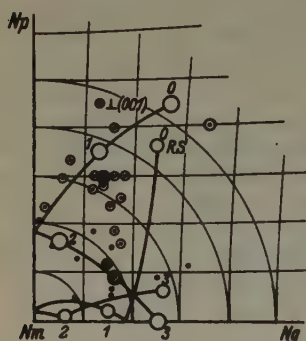


Fig. 1.

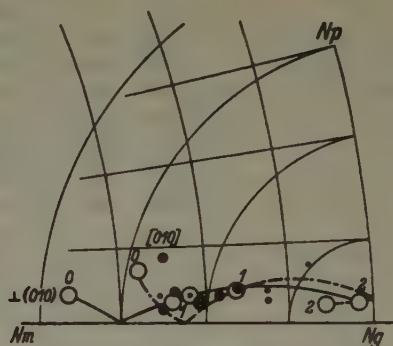


Fig. 2.

Fig. 1. Die Lage von $\perp (001)$ und RS in bezug auf die Symmetrieachsen der Indikatrix.

Fig. 2. Die Lage von $\perp (010)$ und $[010]$ in bezug auf die Symmetrieachsen der Indikatrix.

Die Kurven für $\perp (001)$ bzw. RS nach Nikitin ———.

Beobachtete Projektionspunkte für $\perp (001)$ \odot , für RS \bullet .

Mittelwert für $\perp (001)$ \odot , für RS \bullet .

Die Kurven für $\perp (010)$ ——— und $[010]$ - - - nach Nikitin.

Beobachtete Projektionspunkte für $\perp (010)$ \odot , für $[010]$ \bullet .

Mittelwert für $\perp (010)$ \odot , für $[010]$ \bullet .

Der Mittelwert des optischen Achsenwinkels ergab sich zu $+82\frac{3}{4}^\circ$ (der abweichende Winkel -85° wurde nicht einbezogen), stimmt demnach mit dem in der erwähnten Arbeit angeführten $2V_{ny} = 82^\circ 28'$ sehr gut überein. Im Nikitinschen Diagramm (2, p. 159, Fig. 3) entspricht einem Anorthitgehalt von 11% An der Wert $2V = +84^\circ$.

Mittels des Berekschen Kompensators wurden auf Grund der nach Nikitins Methode bestimmten Korndicke folgende Doppelbrechungswerte gefunden:

Tabelle IV.

Schliff a, 1. Korn $Ng - Np = 0,0097$; $Ng - Nm = 0,0056$.

4. » $Ng_1 - Np_1 = 0,0095$

$Ng_2 - Np_2 = 0,0093$

Schliff b, 1. Korn $Ng - Np = 0,0100$

Der Mittelwert $Ng - Np = 0,0096$ entspricht dem von Heritsch angegebenen ($n_y - n_x = 0,009$); im Nikitinschen Diagramm (2, S. 159, Fig. 4) kommt einem Plagioklas mit 11% An der Doppelbrechungswert 0,0092 zu.

Ljubljana, Mineralogisches Institut der Universität.

Eingegangen den 3. Mai 1936.

Bücherbesprechungen.

W. Hückel, Lehrbuch der Chemie. Erster Teil: Anorganische Chemie. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1936. XVII und 657 Seiten, mit 69 Abbildungen, 5 Tafeln und 2 farbigen Spektraltafeln. Preis brosch. RM 16.—, geb. RM 18.—.

Der Gedanke, ein Lehrbuch der Chemie zu veröffentlichen, das sowohl anorganische wie organische Chemie durch den gleichen Verfasser dargestellt enthält, ist sicherlich begrüßenswert. Zunächst ist der erste Teil, »Die Anorganische Chemie«, erschienen. Es handelt sich um ein Lehrbuch, das ausdrücklich und bewußt auf den Anfänger eingestellt ist, das den Stoff methodisch gliedert und ganz besonders darauf Rücksicht nimmt, das Werden der chemischen Erkenntnis darzustellen. Man könnte bis zu einem gewissen Grade sagen, daß es sich um ein Lesebuch handelt im Gegensatz zu anderen Lehrbüchern der Chemie, die mehr repetitoriums-atlasartigen oder handbuchartigen Charakter aufweisen. Am besten geht die Stoffgliederung aus folgenden Kapitelüberschriften hervor:

- I. Zur Einführung
- II. Stoffe und Stoffumwandlungen
- III. Die Verbrennungserscheinungen
- IV. Elemente und chemische Verbindungen
- V. Die Molekulartheorie, ihre Beziehungen zu den Formarten und deren Umwandlungen ineinander
- VI. Das Chlor und die Salzsäure. Elektrochemie I: Elektrolyse
- VII. Die Alkali- und die Erdalkalimetalle
- VIII. Die Halogene und die Edelmoleküle
- IX. Stickstoff
- X. Schwefel, Selen, Tellur
- XI. Phosphor
- XII. Kohlenstoff, Bor, Silicium
- XIII. Aluminium
- XIV. Eisen, Nickel, Kobalt
- XV. Mangan, Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Uran
- XVI. Das periodische System der Elemente und der Bau der Atome
- XVII. Die Radioaktivität und die Umwandlung der Elemente
- XVIII. Kupfer, Silber, Gold und die Platinmetalle
- XIX. Zink, Cadmium, Quecksilber
- XX. Elektrochemie III: Voltasche Ketten. Blei, Thallium
- XXI. Zinn, Arsen, Antimon und Wismut
- XXII. Der Bau anorganischer Verbindungen

Kennzeichnend für die Anlage dieses schönen Werkes ist im übrigen noch folgender Passus aus der Einführung und dem Abschnitt Erlernen naturwissenschaftlichen Denkens: »Die Beobachtung, der Versuch, bildet die Grundlage aller Naturwissenschaft, und das muß dem Anfänger von vornherein zum Bewußtsein gebracht werden. Daher ist es zweckmäßig, von einer Anzahl planmäßig gesammelter Beobachtungen, die aus dem

täglichen Leben vertraut sind, auszugehen. Aus ihnen wird dann die Anregung zu neuen Versuchen gewonnen und schließlich gezeigt, wie aus dem erweiterten Beobachtungsmaterial verknüpfende Ideen und Theorien erwachsen. So geht der Anfänger einen Weg, den jeder Forscher gehen muß, der sich auf ein neues, ihm noch unbekanntes Gebiet begibt, diesem gegenüber also in der gleichen Lage sich befindet wie der Anfänger einer Wissenschaft gegenüber, die er lernen will.

Es ist immer eine Freude, ein Lehrbuch anzeigen zu dürfen, das aus Liebe zum Unterricht entstanden ist. Das trifft hier unzweifelhaft zu. Hoffentlich hat das preiswerte Buch den Erfolg, den es verdient. Man dürfte dies als sehnlichst erwartetes Zeichen dafür nehmen, daß neben systematischen Darstellungen und neben Vorlesungen auch das methodische Lehr- und Lesebuch seinen Platz zu behaupten vermag.

P. Niggli.

Eingegangene Bücher.

- W. Petersen, **Schwimmaufbereitung**. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Bd. XXXVI.) Theod. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1936. XII, 337 S. Mit 93 Abb. u. 36 Zahlentafeln. Preis brosch. RM. 48 —, Lw. RM. 49.50.
- J. P. Arend, **Atombildung und Erdgestaltung. Das kausal-unitarische Weltbild**. Ferd. Enke, Stuttgart 1936. XV, 404 S. Mit 17 Abb. Preis brosch. RM. 44 —, Lw. RM. 42.60.
- v. Laue-Mises, **Stereoskopbilder von Kristallgittern**. Teil II. J. Springer, Berlin 1936. 56 S. Mit 24 Tafeln. In Mappe RM. 48 —.
- W. Walter Meissner, **Chemischer Grundatlas**. Univ.-Verlag Rob. Noske, Leipzig 1935. XVI, 95 S. Auf 30 Karten nebst 45 Tabellen und 345 Abb. Preis brosch. RM. 2.85, Lw. RM. 4.60.
- J. C. Poggendorff's **Biographisch-literarisches Handwörterbuch für Mathematik usw.** Bd. VI: 1923 bis 1931. Herausg. v. Hans Stobbe. I. Teil, A—E. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin 1936. LXXII, 696 S. Preis brosch. RM. 85 —.
- M. Hansen, **Der Aufbau der Zweistofflegierungen**. Julius Springer, Berlin 1936. XVI, 4400 S. mit 456 Textabb. Preis geb. RM. 87 —.
- W. Hückel, **Lehrbuch der Chemie**. I. Teil: Anorganische Chemie. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1936. XVIII, 657 S. mit 69 Abb., 5 Taf. u. 2 farbigen Spektraltaf. Preis brosch. RM. 46 —, geb. RM. 48 —.
- L. C. Graton and H. J. Fraser, **Systematic packing of spheres-with particular relation to porosity and permeability**. (Reprinted for private circulation from The Journal of Geology, Vol. XLIII, No. 8, Part I, Nov.—Dec. 1935.) P. 785—909.
- M. C. Neuburger, **Die Allotropie der chemischen Elemente und die Ergebnisse der Röntgenographie**. (Sammlung chemischer und chemisch-techn. Vorträge, N. F., Heft 30.) Ferd. Enke, Stuttgart 1936. 406 S. mit 32 Abb. und 2 Tab. Preis brosch. RM. 9.30.

Strukturbericht:

Titelsammlung.

(1. Januar 1936 bis 1. Juni 1936.)

Bearbeitet von P. Niggli und W. Nowacki.

Vorwort.

Soeben ist Heft 1 des Strukturberichtes II von C. Hermann, O. Lohrmann und H. Philipp erschienen, umfassend die Jahre 1928 bis 1932. Der erste Teil des Strukturberichtes III, verfaßt von C. Gottfried, H. Mark und Mitarbeitern, ist im Druck. In ihm sind die Bestimmungen des Zeitraumes 1932—1935 enthalten. Von nun an sollen zu diesen grundlegenden Strukturberichten alljährlich Ergänzungshefte erscheinen, derart, daß in der Mitte des nachfolgenden Jahres die Ergebnisse eines Kalenderjahres vorliegen. Dadurch wird eine raschere Orientierung ermöglicht. Die Redaktion der Zeitschrift für Kristallographie möchte jedoch noch einen Schritt weitergehen und durch eine Titelsammlung auf dem Gebiet der Kristallstrukturforschung den Informationsdienst verbessern. Diese Titelsammlung wird jedem Hefte der Zeitschrift beigegeben. Sie umfaßt auf dem Gebiete der Kristallstrukturbestimmungen alles, was den Verfassern der Sammlung bis wenige Wochen vor Erscheinen des Heftes zur Kenntnis gelangt ist. In dankenswerter Weise haben sich in verschiedenen Sprachgebieten eine Reihe von Forschern (die Liste dieser Mitarbeiter wird in der nächsten Nummer veröffentlicht) zur Mithilfe bereit erklärt. Es ist indessen selbstverständlich, daß dieser Informationsdienst nur richtig funktionieren kann, wenn die Autoren von in Frage kommenden Abhandlungen umgehend ihre Sonderdrucke an die Unterzeichneten senden. Jeder, der auf diesem Gebiete arbeitet, wird es begrüßen, wenn ihm eine Zentralstelle Auskunft über soeben erschienene Arbeiten erteilt; er selbst kann daran mitarbeiten, daß die Liste vollständig wird. Die Abgrenzung des Stoffes der Titelsammlung ist vorläufig noch etwas unbestimmt. Vollständigkeit wird nur angestrebt hinsichtlich aller Arbeiten, die sich mit Strukturbestimmungen befassen. Das Gebiet ist also dem analog, das die Strukturberichte zu beackern haben. Wie weit eine Ausdehnung in Richtung »allgemeiner Kristallstrukturlehre« möglich oder wünschenswert ist, wird sich im Laufe des ersten Jahres zeigen.

Die Titelsammlung berücksichtigt möglichst alle seit dem 1. Januar 1936 erschienenen Arbeiten kristallstrukturellen oder röntgenmethodischen Charakters. Nach der Angabe des Titels wurde versucht, den Inhalt durch kurze Stichwörter zu kennzeichnen, wie z. B. Bestimmung der Gitterkonstanten, Raumgruppe, Parameter, vollständige Strukturbestimmung, Systemuntersuchung usw. Bei Arbeiten allgemeineren Inhaltes ist eine kurze Zusammenfassung nicht immer möglich, deshalb wurde, besonders wenn der Titel bezeichnend genug ist, darauf verzichtet.

Zürich, den 10. Juni 1936.

P. Niggli und W. Nowacki.

I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

S. K. Allison and W. P. Jesse, Experiments on the variation of the atomic structure factor of potassium with X-ray wave length. *Physic. Rev.* **49** (1936) 483 bis 494, 4 Fig.

A. E. van Arkel, Quelques phénomènes de récrystallisation. *Rev. Métallurg.* **33** (1936) 197—202, 5 Fig. — Allg. Abh.; röntgenogr. Methoden besprochen.

W. D. Bancroft, The phase rule in colloid chemistry. *J. physic. Chem.* **40** (1936) 43—45. — Gegenüberstellung phys.-chem. und röntgenographischer Methoden.

□ B. Brajnikov, Pétrographie et rayons X. Essai de bibliographie critique. Paris: Hermann et Cie., 40 p., 12 fr. 1936.

J. Brentano, Zur Methodik der quantitativen Messung der Streuung von Röntgenstrahlen an mikrokristallinen Schichten. *Z. Physik* **99** (1936) 65—72, 2 Fig. — Kristallphys. Arbeit.

W. G. Burgers, Praktische Anwendung der röntgenographischen Materialuntersuchung. I. Philips' Techn. Rundschau **1** (1936) 29—34; II. 60—64; III. 95, 2 Fig. — Allg. Überblick.

T. Derenzini, Il fattore atomico per raggi Röntgen. *Nuovo Cimento* **13** (1936) 16—32, 4 Fig. — Theor. Abh.

T. Derenzini, Il fattore atomico per raggi Röntgen (continuazione e fine). *Nuovo Cimento* **13** (1936) 79—90, 5 Fig.

P. P. Ewald, Historisches und Systematisches zum Gebrauch des »Reziproken Gitters« in der Kristallstrukturlehre. *Z. Kristallogr.* **93** (1936) 396—398. — Theor. Abh.

P. P. Ewald und H. Hönl, Die Röntgeninterferenzen an Diamant als wellenmechanisches Problem. Teil I. *Ann. Physik* **25** (1936) 281—308, 7 Fig. — Theor. Abh.

D. H. Ewing und F. Seitz, On the quantum theoretical treatment of ionic crystals. *Physic. Rev.* **49** (1936) 639 bis 640.

F. Gisen, R. Glocker und E. Osswald, Einzelbestimmung von elastischen Spannungen mit Röntgenstrahlen. II. *Z. techn. Physik* **17** (1936) 145—155, 6 Fig.

R. Glocker, Röntgenstrahlen und Werkstofforschung. *Forsch. Fortschritte* **12** (1936) 193—194, 2 Fig. — Allg. Übersicht.

E. Herlinger, Atom- und Ionenwirkungsradien II. *Z. Kristallogr.* **93** (1936) 399—408, 7 Fig. — Atom- und Ionenwirkungsradien werden verglichen, Gesetzmäßigkeiten der Radien der nicht edelgasartig gebauten Ionen abgeleitet.

C. Holley und S. Bernstein, X-ray diffraction by a film of counted molecular layers. *Physic. Rev.* **49** (1936) 403, 1 Fig. — Phys. Abh.

H. C. Hoyt und G. A. Lindsay, A simple method for demonstrating and measuring approximately the index of refraction of crystalline substances for X-rays. *Physic. Rev.* **49** (1936) 498—501, 4 Fig.

F. Hund, Über den Zusammenhang zwischen der Symmetrie eines Kristallgitters und den Zuständen seiner Elektronen. *Z. Physik* **99** (1936) 119—136, 6 Fig. — Theoretische krist.-phys. Arbeit.

W. Kossel, Zur Systematik der Röntgenreflexe eines Raumgitters. *Ann. Phy-*

sik 25 (1936) 512—526, 11 Fig. — Geometrische Methode zur Darstellung der Reflexrichtungen.

R. M. Langer, Passage of X-rays through oscillating crystals. *Physic. Rev.* 49 (1936) 206. — *Kristallphys. Unters.*

□ Stereoskopbildern von Kristallgittern. II. Teil. Herausgegeben von M. v. Laue und R. v. Mises. Zeichnungen von E. Rehbock-Verständig. Text von G. Menzer. Ins Englische übersetzt von G. Greenwood. (56 Seiten mit 24 Tafeln. Verlag J. Springer, Berlin 1936. In Mappe RM 18.—.)

E. Lohr, Bemerkungen zu meiner Kontinuumstheorie der Röntgenstrahlinterferenzen. *Ann. Physik* 25 (1936) 205 bis 208. — *Theor. Abh.*

Ch. Mauguin, Sur la théorie de la réflexion des rayons X par les cristaux. *C. R. Acad. Sci. Paris* 202 (1936) 1375 bis 1377.

□ M. E. Nahmias, Analyse des matières cristallisées au moyen des rayons X. Paris: Hermann et Cie, 48 p., 1936. 15 fr.

C. D. Niven, On the Hume-Rothery conception of the metallic state. *Philos. Mag.* 21 (1936) 291—299. — *Allg. Abh.*

W. Nowacki, Homogene Raumteilung und Kristallstruktur. Promotionsarbeit Eidgenössische Technische Hochschule Zürich 1935, 90 S. Druck von A.-G. Gebr. Leemann & Co., Zürich, Stockerstr. 64. — *Geometrische Abhandlung.*

W. Nowacki, 50 Jahre allgemeine Kristallstrukturtheorie. Neue Zürcher Zeitung 1936, Nr. 40. — *Historischer Überblick.*

M. Ogura, The scattering of X-rays from amorphous substances and their molecular distributions. *Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ.* [1] 24 (1936) 587—594, 2 Fig. — *Theor. Abh.*

B. Ormont, Maximale Wertigkeit der Elemente und Atombau. VI. Mitteilung. Quantencharakteristik der Valenzelektronen und die Schmelztemperaturen ein-

facher Stoffe. *Acta physicochim. U.R.S.S.* 4 (1936) 409—426, 4 Fig. — *Allg. Abh.*

B. Ormont, Maximale Wertigkeit der Elemente und Atombau. VII. Mitteilung. Quantencharakteristik der Valenzelektronen, Struktur und Gitterfestigkeit einfacher Stoffe. *Acta physicochim. U.R.S.S.* 4 (1936) 427—440, 4 Fig.

G. Pólya, Algebraische Berechnung der Anzahl der Isomeren einiger organischer Verbindungen. *Z. Kristallogr.* 93 (1936) 415—443, 1 Fig.

G. Pólya, Sur le nombre des isomères de certains composés chimiques. *C. R. Acad. Sci. Paris* 202 (1936) 1554 bis 1556.

F. Seitz, On the reduction of space groups. *Ann. of Math.* 37 (1936) 17 bis 28. — *Math. Abh.*

W. Shockley, Quantum electrodynamics of crystals. *Physic. Rev.* 49 (1936) 639.

F. Steiger, Eine Herleitung der 17 Kongruenzgruppen der Euklidischen Ebene mit topologischen Methoden. *Comm. Math. Helv.* 8 (1935/36) 235—249.

L. W. Strock, A classification of crystal structure with defect lattices. *Z. Kristallogr.* 93 (1936) 285—311, 2 Fig. — Allgemein geometrische-physikalisch-chemische Untersuchung.

W. Theilacker, Die Struktur des Guanidoniumions im Vergleich mit den Boraten, Carbonaten und Nitraten. *Fortschr. Mineral.* 20 (1936) 64—66. (Autoreferat.) — Vergleich der Strukturen $A[BX_3]$ mit ebenem Komplexion.

A. R. Ubbelohde, Zero point energy in the determination of the structure of solids. *Trans. Faraday Soc.* 32 (1936) 525 bis 529. — *Phys. Abh.*

H. Vigneron, La chimie de surface. *Nature, Paris No.* 2976 (1936) 402—405.

C. Zener, Theory of the effect of temperature on the reflection of X-rays by crystals. II. Anisotropic crystals. *Physic. Rev.* 49 (1936) 122—127, 4 Fig. — *Theor. Abh.*

C. Zener and G. E. M. Jauncey, Theory of the effect of temperature on the reflection of X-rays by crystals. I. Isotropic crystals. *Physic. Rev.* **49** (1936) 17—18. — Theor. Abh.

2. Flüssigkeiten.

L. T. Andrew, Electron diffraction analysis of the orientation of the molecules of lubricating oils. *Trans. Faraday Soc.* **32** (1936) 607—616, 7 Fig.

□ K. Herrmann, Aufbau der Flüssigkeiten. 1. »Die Physik«, 4. Bd. H. 2. 1936. Verlag von J. A. Barth, Leipzig. — Zusammenfassende Übersicht des Feinbaues der Flüssigkeiten.

W. E. Morrell and J. H. Hildebrand, The distribution of molecules in a model liquid. *J. chem. Physics* **4** (1936) 224—227, 2 Fig. — Anw. auf Röntgenuntersuchungen von flüssigem Hg.

I. Nitta and T. Watanabé, A note on the interpretation of X-ray diffraction pattern of liquid carbon tetrachloride. *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res., Tokyo.* **28** (1936) 276—283, 6 Fig.

A. Peterlin, Schlüsse auf die Orientierung von Flüssigkeitsmolekülen aus dem Röntgenstreubild. *Physik. Z.* **37** (1936) 43—52, 7 Fig. — Allgemein theoretisch-physikalische Arbeit.

J. A. Prins and H. Petersen, Theoretical diffraction patterns corresponding to some simple types of molecular arrangement in liquids. *Physica* **3** (1936) 147—153, 1 Fig.

G. W. Stewart, X-ray diffraction intensity of the two liquid phases of parazoxyanisol. *J. chem. Physics* **4** (1936) 231—236, 4 Fig.

L. P. Tarasov and B. E. Warren, X-ray diffraction study of liquid sodium. *J. chem. Physics* **4** (1936) 236—238, 3 Fig. — Radiale Atomverteilung um ein Atom in der Flüssigkeit.

3. Apparate und Methodik.

C. A. Beevers, H. Lipson, A numerical method for two-dimensional

Fourier synthesis. *Nature, London* **137** (1936) 825—826, 2 Fig.

M. J. Buerger, An X-ray powder camera. *Amer. Mineralogist* **21** (1936) 11 bis 17, 5 Fig. — Beschreibung einer Kamera für Pulveraufnahmen.

M. J. Buerger and R. D. Butler, A technique for the construction of models illustrating the arrangement and packing of atoms in crystals. *Amer. Mineralogist* **21** (1936) 150—172, 9 Fig.

M. U. Cohen, Errata; precision lattice constants from X-ray powder photographs. *Rev. sci. Instrum.* **7** (1936) 165.

R. B. Corey, J. B. Lagsdin, R. W. G. Wyckoff, Line focus with a gas type X-ray tube. *Rev. sci. Instrum.* **7** (1936) 1932, 1 Fig.

R. Berthold und M. Zacharow, Untersuchungen an Röntgen-Verstärkerschirmen. *Z. Metallkde* **28** (1936) 40—42, 3 Fig. — Anw. von Verstärkerschirmen bei techn. Röntgenaufnahmen.

J. Dosse, Messung der Elektronenverteilung im Brennfleck von Röntgenröhren. *Z. techn. Physik* **17** (1936) 121 bis 125, 5 Fig.

□ J. Eggert, Einführung in die Röntgenphotographie. VIII, 217 S., 90 Abb., 22 Taf. Gr. 8°, 1936. Verlag von S. Hirzel, Leipzig. Kart. RM 8.50, Leinen RM 10.—.

E. Franke, Eine vielseitig verwendbare Vakuumkammer für Röntgenfeinstrukturaufnahmen. *Z. physik. Chem. (B)* **81** (1936) 454—458, 3 Fig. — Kammer mit hoher Präzision der Aufnahmen bei großer Handlichkeit.

J. Garcia de la Cueva y J. Palacios, Método gráfico para el estudio de texturas con el röntgengoniómetro de Weissenberg. Aplicación a muestras de aluminio laminado. [Graphische Methode zum Studium der Texturen mittels des Weissenbergschen Röntgengoniometers. Anwendung auf gewalztes Aluminium.] *An. Soc. españ. Física Quim.* **34** (1936) 165—172, 13 Fig. — Texturuntersuchun-

gen; Anwendung auf gewalztes Aluminium.

J. D. Hanawalt and H. W. Rinn, Practical analysis by use of X-ray diffraction. *Physic. Rev.* **49** (1936) 199. — Allg. Bem.

A. Ievinš und M. Straumanis, Experimentelle oder rechnerische Fehlerelimination bei Debye-Scherrer-Aufnahmen? *Z. Kristallogr.* **94** (1936) 40—52, 4 Fig. — Präzisionsverfahren zur Gitterkonstantenbestimmung.

A. Karsten, Neuere Fortschritte in der Herstellung der Instrumente für die röntgenographische Feinstrukturuntersuchung. *Z. Instrumentenkde* **56** (1936) 120—123, 4 Fig.

R. L. McFarlan, Apparatus for X-ray patterns of the high pressure modifications of ice. *Rev. sci. Instrum.* **7** (1936) 82—85, 6 Fig. — Debyeaufnahmen von Eis II und VI und Beschreibung der Apparatur.

J. M. Robertson, Numerical and mechanical methods in double Fourier synthesis. *Philos. Mag.* **21** (1936) 176—187, 3 Fig. und 1 Taf. — Methode und Apparat zur Berechnung nach der Fourieranalyse.

E. Sauter, Über die Herstellung von vollständigen Faserdiagrammen. *Z. Kristallogr.* **98** (1936) 93—106, 13 Fig. — Beschreibung einer neuen Kamera zur Aufnahme von Faserdiagrammen unter Verwendung eines kegelförmigen Filmes.

H. Seemann, Erzeugung weißer Kristalldiagramme in Quenstedtscher Linear-

projektion mittels Gammastrahleninterferenzen. *Physik. Z.* **87** (1936) 345—346, 2 Fig. — Anwendung auf *NaCl*.

R. A. Stephen and R. J. Barnes, New technique for obtaining X-ray powder patterns. *Nature, London* **187** (1936) 532—533, 2 Fig.

M. Straumanis und A. Ievinš, Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. *II. Z. Physik* **98** (1936) 461—475, 3 Fig.

R. W. G. Wyckoff and J. B. Lagadin, An improved self-rectifying gas X-ray tube. *Rev. sci. Instrum.* **7** (1936) 35—37, 3 Fig.

H. J. Yearian and J. D. Howe, Universal camera for electron diffraction at 10 to 100 kV. *Rev. sci. Instrum.* **7** (1936) 26—30, 3 Fig.

4. Elektronenbeugung.

L. H. Germer, Diffuse rings produced by electron scattering. *Physic. Rev.* **49** (1936) 163—166, 3 Fig. — Elektronenbeugungsversuche an den Oberflächen von *ZnS*, *SiC* und *Cu₂O*.

M. v. Laue, Die äußere Form der Kristalle in ihrem Einfluß auf die Interferenzerscheinungen an Raumgittern. *Ann. Physik* [5] **26** (1936) 55—68. — Theor. Abh.

M. v. Laue, Zur Theorie der Kikuchilinien. *Ann. Physik* **25** (1936) 569—576. — Elektronenbeugung.

M. v. Laue, Modellversuche zur Theorie der Kikuchilinien. *Naturwiss.* **24** (1936) 218. — Replik.

II. Spezieller Teil.

1. Elemente. Legierungen.

J. H. de Boer and J. D. Fast, The α - β transition in zirkonium in the presence of hydrogen. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **55** (1936) 350—356, 5 Fig.

G. W. Brindley, An X-ray examination of atomic vibrations in zinc and cadmium. *Nature, London* **187** (1936) 315—316. — Kristallphys. Untersuchung.

G. W. Brindley, The atomic scattering factors of aluminium, nickel, and copper for *CuK α* radiation and their relation to the theory of X-ray dispersion. *Philos. Mag.* [7] **21** (1936) 778—790, 3 Fig.

G. W. Brindley, An X-ray investigation of atomic vibrations in zinc. *Philos. Mag.* [7] **21** (1936) 790—808, 4 Fig.

L. Brück, Die Struktur dünner auf Steinsalz aufgedampfter Metallschichten. *Ann. Physik* [5] **26** (1936) 233—257, 20 Fig. — Elektronenbeugungsversuche an *Ag, Au, Al, Cu, Co, Pd, Ni, Fe* und *Cr*.

P. Corriez, Sur quelques propriétés du graphite provenant de la transformation du diamant. *C. R. Acad. Sci. Paris* **202** (1936) 59—61. — Netzebenenabstände.

P. Corriez, Sur quelques propriétés du graphite provenant de la transformation du diamant. *Rev. sci.* **74** (1936) 222—223. — Kurze Mitt.

O. Dahl, Kaltverformung und Erholung bei Legierungen mit geordneter Atomverteilung. *Z. Metallkde* **28** (1936) 133—138, 9 Fig. — Röntgenaufnahmen von *AuCu₂* nach verschiedener Behandlung.

U. Dehlinger, Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Übergangsmetalle. *Z. Metallkde* **28** (1936) 116—121, 4 Fig.

G. I. Finch and H. Wilman, "Extra" rings in graphite electron diffraction patterns. *Nature, London* **137** (1936) 271 bis 272, 2 Fig.

J. Garcia de la Cueva, Sobre la modificacion de la textura de los metales por accion de un instrumento cortante. [Über die Änderung der Metalltexturen durch Einwirkung eines schneidenden Instrumentes.] *Bol. Acad. Cien. Madrid* **2** (1936) 3, No. 7. — Untersuchung einer durch Schneiden entstandenen Oberfläche mittels Röntgenstrahlen.

A. B. Greninger, Orientation in peritectic structures. *Nature, London* **137** (1936) 657—658. — Untersuchung im *Cu-Zn*-System. ✓

V. Gridnew und G. Kurdjumow, Der Einfluß des Nickels auf die Löslichkeitsgrenze der α -Phase der *Cu-Al*-Legierungen. *Metallwirtsch.* **15** (1936) 256 bis 259, 10 Fig. — Gitterkonstanten von *Cu-Ni-Al*-Legierungen.

V. Gridnew und G. Kurdjumow, Kleingefüge der metastabilen γ' -Phase

von *Cu-Al*-Legierungen. *Metallwirtsch.* **15** (1936) 437, 3 Fig.

C. Haase und F. Pawlek, Zur Kenntnis der Kupfer-Zinnlegierungen. *Z. Metallkde* **28** (1936) 73—80, 19 Fig. — Systemuntersuchung. Gitterkonstanten von *Cu₃Sn*.

□ M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Eine kritische Zusammenfassung. *J. Springer.* 1936. XV. 4110 S., 456 Textabb. RM 87.—.

W. Hofmann und W. Jänicke, Beitrag zur Kenntnis des Systems Aluminium—Bor. *Z. Metallkde* **28** (1936) 1—5, 9 Fig. — Ergebnis einer vollständigen Strukturbestimmung von *AlB₂* (Netzstruktur).

□ W. Hume-Rothery, The structure of metals and alloys. 8°. 120 p., 60 fig., London 1936. The Institute of Metals. Kart. 3s. 6d. net.

E. Jänecke, Einfache systematische Einteilung aller Legierungen aus zwei und drei Metallen. *Forsch. Fortschritte* **12** (1936) 204—206.

W. Jellinghaus, Die Kristallstruktur der Verbindung *Fe₃Ti*. *Z. anorg. allg. Chem.* **227** (1936) 62—64. — Gitterkonstanten. Systemuntersuchung.

C. H. Johansson und J. O. Linde, Röntgenographische und elektrische Untersuchungen des *Cu-Au*-Systems. *Ann. Physik* **25** (1936) 1—48, 10 Fig. — Phasenuntersuchungen.

W. H. Keesom und K. W. Taconis, On the structure of solid gamma-oxygen. *Physica* **3** (1936) 141—144, 1 Fig. — Gitterkonstante, Raumgruppe.

W. H. Keesom und K. W. Taconis, On the crystal structure of chlorine. *Physica* **3** (1936) 237—242, 3 Fig. — Vollst. Strukturbestimmung bei —185°C.

S. Konobejewsky und M. Sacharowa, Über den Zerfall der festen Lösung von Kupfer in Aluminium als Folge plastischer Deformation mit nachfolgendem Anlassen. *Metallwirtsch.* **15** (1936) 412

bis 447, 7 Fig. — Röntgenographische Untersuchungen und Härteprüfungen.

G. F. Kossolapow und A. K. Trapešnikow, Röntgenographische Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Beryllium und Zinn. Z. Kristallogr. 94 (1936) 53—59, 2 Fig. — Gitterkonstanten bei verschiedenen Temperaturen.

F. Laves und H. Witte, Untersuchungen im System $Mg-Cu-Al$, speziell auf dem Schnitt $MgCu_2-MgAl_2$. Metallwirtsch. 15 (1936) 15—22, 8 Fig. — Unters. phys.-chem.-röntg. Natur.

G. R. Levi ed A. Baroni, Struttura del carbonio ottenuto per disidratazione di idrati di carbonio (inosite, quebracite, glucosio). Z. Kristallogr. 98 (1936) 156 bis 157, 3 Fig. — Kohle aus Glukose ist praktisch amorph, solche aus Quebracit und jene aus Inosit besitzen Graphitstruktur.

L. Misch, Kristallstrukturelle Untersuchungen von einigen Berylliumlegierungen. Metallwirtsch. 15 (1936) 163 bis 166. — $CoBe$, $PdBe$: vollk. Strukturbest. ($CsCl$ -Typ); $AgBe_2$, $TiBe_2$: vollk. Strukturbestimmung; $CrBe_2$, $MnBe_2$, VBe_2 , $ReBe_2$, $MoBe_2$, WBe_2 : vollk. Strukturbest.; und einige andere Strukturen.

St. v. Náray-Szabó, Über das »kristallisierte Bort«. Naturwiss. 24 (1936) 77. — Gitterkonstanten der »diamantförmigen« und »graphitförmigen« Varietät.

□ M. C. Neuburger, Die Allotropie der chemischen Elemente und die Ergebnisse der Röntgenographie. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrag. von Dr. R. Pummerer, Erlangen. Neue Folge, H. 30, 1936. F. Enke. 406 S., RM 9.30.

M. C. Neuburger, Gitterkonstanten für das Jahr 1936. Z. Kristallogr. 98 (1936) 1—36. — Zusammenfassende Darstellung der Elementstrukturen.

M. C. Neuburger, Präzisionsmessung der Gitterkonstante von sehr reinem

Niob. Z. Kristallogr. 98 (1936) 158—159. — Neue Präzisionsgitterbestimmung.

M. C. Neuburger, Präzisionsmessung der Gitterkonstante von sehr reinem Tantal. Z. Kristallogr. 98 (1936) 342 bis 343. — Neue Präzisionsbestimmung.

M. C. Neuburger, Präzisionsmessungen der Gitterkonstante von reinem Vanadium. Z. Kristallogr. 98 (1936) 344 bis 345. — Neue Präzisionsmessung.

E. A. Owen and E. L. Yates, X-ray measurements of the thermal expansion of pure nickel. Philos. Mag. [7] 21 (1936) 809—819, 3 Fig.

G. Pankow, Über die Anomalie der spezifischen Wärme bei Lithium. Eine röntgenographische Untersuchung. Helv. phys. Acta 9 (1936) 87—122, 12 Fig. — Untersuchungen der Atomgitterschwingungen.

G. D. Preston and L. L. Bircumshaw, The effect of heat treatment on the structure of gold- and silver-leaf. Philos. Mag. [7] 21 (1936) 743—727, 4 Fig. — Elektronenbeugungsversuche.

M. A. Rollier, La struttura cristallina del polonio per diffrazione di raggi elettronici. La Chimica e l'Industria 18 (1936) 205. — Gitterkonstanten (Vorl. Mitt.).

A. Schulze, Allotropieuntersuchungen an sehr reinem Kalzium. Z. Metallkde 28 (1936) 55—57, 4 Fig. — Feststellung zweier allotroper Umwandlungen bei etwa 300° und etwa 450° C, die durch Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigt sind.

O. E. Swjaginzew und B. K. Brunnowsky, Über das Osmiridium. Z. Kristallogr. 98 (1936) 229—237, 6 Fig. — Texturuntersuchung, Faserstruktur.

The structure of metallic surfaces. J. Soc. chem. Ind. Chem. & Ind. 55 (1936) 73—74, 2 Fig. — Elektronenbeugungsversuche.

J. G. Thompson and H. E. Cleaves, A summary of information on the preparation and properties of pure iron

J. Research Nation. Bureau Standards 16 (1936) 105—130, 16 Fig.

J.-J. Trillat et S. Oketani, Analyse électronique: Influence du passage prolongé d'un faisceau d'électrons à travers des films minces. C. R. Acad. Sci. Paris 202 (1936) 1332—1334, 1 Fig. — Filme von *Au*, *Ag*, *Pt*, *Cu*, *Al* usw.

F. Weibke, Zur Systematik der Bronzen. Metallwirtsch. 15 (1936) 299—307 und 321—325, 7 Fig. — Debyeaufnahmen von *Cu-Ge*- und γ -Messing-Typen der *Cu*-Legierungen.

F. Weibke, K. Meisel und L. Wiegels, Das Zustandsdiagramm des Systems Silber—Gallium. Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936) 201—208, 2 Fig. — Angabe von 6 Röntgenogrammen der *Ag-Ga*-Legierungen, deren Diskussion.

2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

M. Bassière, Structure cristalline de l'azoture d'argent. Rev. sci. 74 (1936) 28. — Gitterkonstanten von N_3Ag .

M. J. Buerger, The probable non-existence of arsenoferrite. Amer. Mineralogist 21 (1936) 70—71, 1 Fig. — Vergleich der Pulveraufnahmen von Arsenoferrit und Löllingit.

H. Hartmann und J. Orban, Elektrolyse in Phosphatschmelzen. II. Über ein neues Wolframphosphid W_4P . Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936) 257—264, 4 Fig. — Gitterkonstanten von W_2P , Debyeaufnahmen.

W. Hofmann und W. Jänicke, Die Struktur von AlB_2 . Z. physik. Chem. (B) 81 (1936) 214—222, 3 Fig. — Vollst. Strukturbestimmung (neuer Typ, Netzstruktur).

R. J. Holmes, An X-ray study of allemonite. Amer. Mineralogist 21 (1936) 202. — Röntg. Unters. phys.-chemischer Art.

8. Oxyde. Hydroxyde.

A. E. van Arkel, E. J. W. Verwey, M. G. van Bruggen, Ferrites. I. II. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55 (1936) 331 bis 347, 2 Fig. — Debyeaufnahmen.

E. Belwe, Untersuchung von Aluminiumoxyden mittels Elektroneninterferenzen. Z. Physik 100 (1936) 192—196, 3 Fig.

J. Bénard et G. Chaudron, Contribution à l'étude de la décomposition du protoxyde de fer. C. R. Acad. Sci. Paris 202 (1936) 1336—1338, 1 Fig. — Pulveraufnahmen, Gitterkonstante von FeO .

C. V. Bertsch, X-ray studies of crystals vibrating piezoelectrically. Physic. Rev. 49 (1936) 128—132, 2 Fig. — Kristallphys. Unters. an Quarz.

L. L. Bircumshaw and G. D. Preston, Studies on the oxidation of metals. — Part. III. The kinetics of the oxidation of molten tin. Philos. Mag. 21 (1936) 686—697, 1 Taf. — Röntgenaufnahmen von SnO_2 .

M. J. Buerger, The crystal structure of valentinite. Amer. Mineralogist 21 (1936) 206—207. — Vollständige Strukturbestimmung von Sb_2O_3 .

S. I. Djatschkovsky, Kolloidchemische Vorgänge bei hohen Temperaturen. Kolloid-Z. 74 (1936) 51—57, 6 Fig. — Debye-Aufnahmen von Eisenhydroxyd.

P. Dubois, Contribution à l'étude des oxydes du manganèse. Ann. Chim. [11] 5 (1936) 411—482, 36 Fig. — Pulveraufnahmen von $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, α - Mn_2O_3 , β - Mn_2O_3 , Mn_2O_4 , MnO , α - MnO_2 , β - MnO_2 , $Mn(OH)_2$.

E. Hayek, Über Kristallisation und Wasserabspaltung des Kupferhydroxydes. Mh. Chem. 67 (1936) 352—356. — Identitätsnachweis der Pulveraufnahmen von krist. Kupferhydroxyd (aus Kupferoxydammoniak) und von pseudomorph. Kupferhydroxyd.

W. Heller, O. Kratky et H. Nowotny, La constitution des sols d'oxyde

de fer. C. R. Acad. Sci. Paris **202** (1936) 1171—1173. — Gitterkonstanten von FeOCl , $\beta\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$.

G. F. Hüttig und E. Strotzer, Die aktiven Zustände, welche im Verlaufe der Zersetzung des Nadeleisenerzes in α -Eisenoxyd und Wasserdampf durchschritten werden (Aktive Oxyde. 93. Mitteilung.) Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936) 97—125, 1 Fig. (Mit röntgenspektroskopischen Untersuchungen von O. Hnevkovsky und magnetischen Untersuchungen von H. Kittel.) — 7 Tabellen mit Angabe der Abstände und der geschätzten Intensität der Linien in Pulveraufnahmen.

M. L. Huggins, The structure of ice and liquid water. J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 694. — Replik.

J. A. A. Ketelaar, Crystal structure and shape of colloidal particles of vanadium pentoxide. Nature, London **137** (1936) 316. — Vollständige Strukturbestimmung von V_2O_5 .

E. Kordes, Oxydische Mischkristalle vom Steinsalztyp mit verschiedenwertigen Metallionen. Fortschr. Mineral. **20** (1936) 43—44. (Autoreferat.) — Untersuchung und Bestimmung der Gitterkonstante in den Systemen: reines Li_2TiO_3 , reines $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{MgO}$, $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$, $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{Li}_2\text{TiO}_3$, $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$.

H. Lehl, Böhmit und Bayerite. J. phys. Chem. **40** (1936) 47—54. — Netzebenenperioden und relative Intensitäten.

W. Lotmar und W. Feitknecht, Über Änderungen der Ionenabstände in Hydroxyd-Schichtengittern. Z. Kristallogr. **93** (1936) 368—373, 1 Fig. — Gitterkonstantenbestimmung von Co(OH)_2 und Ni(OH)_2 ; durch Extrapolation von Zn(OH)_2 (C 6-Typ). Parameterbestimmung der (OH)-Gruppe von Co(OH)_2 .

F. Machatschki, Kristallstruktur von Tiefquarz. Fortschr. Mineral. **20** (1936) 45—47. (Autoreferat.) — Neube-

stimmung der Parameter von Si und O auf Grund der Intensitäten; Bestätigung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe.

R. L. McFarlan, The structure of ice II. Physic. Rev. **49** (1936) 199. — Kurze Mitt.

R. L. McFarlan, The structure of ice II. J. chem. Physics **4** (1936) 60—64, 4 Fig. — Gitterkonstante, Raumgruppe, Parameter der O-Atome auf Grund der Intensitäten; ionistische Struktur bei vorgeschlagener H-Anordnung.

R. L. McFarlan, The structure of ice III. Physic. Rev. **49** (1936) 644. — Gitterkonstanten, Raumgruppe, O-Lagen.

R. L. McFarlan, The structure of ice III. J. chem. Physics **4** (1936) 253—259, 5 Fig. — Gitterkonstanten, Raumgruppe, Parameter der O-Atome bestimmt.

R. F. Mehl, E. L. McCandless, Orientation of oxide films on iron. Nature, London **137** (1936) 702.

W. A. Roth, Über γ - und α -Aluminiumoxyd. Angew. Chem. **49** (1936) 498.

A. Simon und A. Landgraf, Beiträge zur Kenntnis von Oxyden. VII. Mitteilung: Über die thermische Dissoziation von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Kolloid-Z. **74** (1936) 296, 2 Fig. — Debyediagramme von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

N. Smith, The structure of tin films of metallic oxides and hydrates. J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 173—179, 13 Fig. — Elektronenbeugungsversuche.

H. B. Weiser und W. O. Milligan, The constitution of hydrous oxide sols from X-ray diffraction studies. J. phys. Chem. **40** (1936) 1—7, 5 Fig. — Debye-aufnahmen von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Gel und -Pulver, von $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Gel und von SnO_2 -Sol, -Gel und -Pulver.

O. Zedlitz, Über Translationsgitter und Gitterkonstante des Spinell. Z. Kristallogr. **93** (1936) 316—317. — Nachprüfung der Gitterkonstante.

4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

M. J. Buerger, The crystal structure of the arsenopyrite group. *Amer. Mineralogist* **21** (1936) 203. — Gitterkonstanten, Diskussion der Raumgruppen von Arsenopyrit und Gudmundit.

M. J. Buerger, The crystal structure of berthierite. *Amer. Mineralogist* **21** (1936) 205. — Gitterkonstanten, Raumgruppe, Punktlagen diskutiert.

M. J. Buerger, The crystal structure of cubanite. *Amer. Mineralogist* **21** (1936) 205. — Gitterkonstanten, Raumgruppe, Punktlagen diskutiert.

O. Hülsmann und F. Weibke (Röntgenaufnahmen von K. Meisel), Über die niederen Sulfide des Kobalts. Das Zustandsdiagramm des Systems $Co-CoS$. *Z. anorg. allg. Chem.* **227** (1936) 113—123, 4 Fig. — Debyediagramme von Legierungen des Systems $Co-CoS$. Gitterkonstanten der γ -Phase (Co_3S_5).

W. Klemm und E. Hoschek, Magnetochemische Untersuchungen. XX. Über das magnetische Verhalten einiger einfacher Vanadinverbindungen. *Z. anorg. allg. Chem.* **226** (1936) 359—369, 3 Fig. — Phasennachweis mittels Debyediagrammen (V_2S_5).

P. Rahlfs, Über die kubischen Hochtemperaturmodifikationen der Sulfide, Selenide und Telluride des Silbers und des einwertigen Kupfers. *Z. physik. Chem. (B)* **81** (1936) 157—194, 3 Fig. — Vollst. Strukturbest. von Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te , $Cu_{1.8}S$, Cu_2S .

P. Ramdohr, Bleiglanz, Schapbachit, Matildit. *Fortschr. Mineral.* **20** (1936) 56 bis 57. (Autoreferat.) — Gitterkonstanten von β - $AgBiS_2$ (Matildit).

W. E. Richmond, Jr., Crystallography of livingstonite. *Amer. Mineralogist* **21** (1936) 204. — Gitterkonstanten.

G. Tunell and C. J. Ksanda, The relationship between the structural and morphological elements of krennerite,

calaverite, and sylvanite. *Amer. Mineralogist* **21** (1936) 203. — Vorl. Mitt. über Strukturbestimmungen der drei genannten Mineralien.

5. Halogenide.

W. Feitknecht, Über die Konstitution der festen basischen Salze zweiwertiger Metalle. I. Basische Kobalthalogenide mit »Einfachschichtengitter«. (XIII. Mitteilung über basische Salze). *Helv. chim. Acta* **19** (1936) 467—474, 2 Fig. — Debyeaufnahmen von rosafarbigem basischem Chlorid, basischem Misch-Chlorid-Bromid, rotvioletter Bromid. Gitterkonstanten des Zelleinstückes von $CoCl_2 \cdot 3 Co(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $CoCl_2$,
 $Co \begin{smallmatrix} (OH)_{1,5} \\ (Cl)_{0,5} \end{smallmatrix}$, $Co \begin{smallmatrix} (OH)_{1,5} \\ (Cl)_{0,375} \end{smallmatrix}$, $CoBr_2$,
 $Co \begin{smallmatrix} (OH)_{1,5} \\ (Br)_{0,125} \end{smallmatrix}$, $CoBr_2 \cdot 3 Co(OH)_2$.

W. Feitknecht und G. Fischer, IV. Über basische Kobaltbromide. (Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle. Von W. Feitknecht.) *Helv. chim. Acta* **19** (1936) 448 bis 466, 5 Fig. — Debyeaufnahmen.

A. Ferrari e R. Curti, Ossialogenuri di nichelio ottenuti con la sintesi di Sénarmont. *Gazz. chim. ital.* **66** (1936) 106—114, 4 Fig. — Gitterkonstanten von $3 Ni(OH)_2 \cdot NiCl_2$, $Ni(OH)_2 \cdot NiCl_2$, $3 Ni(OH)_2 \cdot NiBr_2$ und $Ni(OH)_2$.

E. Gleditsch und Th. F. Egidius, Mercurosalze und deren Amidoverbindungen (Erste Mitteilung). *Z. anorg. allg. Chem.* **226** (1936) 265—272, 4 Fig. — Röntgendiagramme von Mercuriamidochlorid und Mercurioamidochlorid.

W. Grether, Bestimmung der Atomabstände in den Thallium- und Tellurhalogeniden durch Elektronenbeugung. *Ann. Physik* [5] **26** (1936) 1—16, 12 Fig. — $TlCl$, $TlBr$, TlI , $TeCl_2$, $TeBr_2$ wurden untersucht.

D. Harker, The crystal structure of cupric chloride dihydrate $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$.

Square quadricovalent cupric copper. Z. Kristallogr. 93 (1936) 136—145, 4 Fig. — Vollständige Strukturbestimmung.

A. P. Komar, Theoretical and experimental Laue patterns from bent sodium chloride crystals. Nature, London 187 (1936) 397—398, 3 Fig.

A. Komar, Calculation of the Laue patterns from plastically bent crystals of NaCl . Z. Kristallogr. 94 (1936) 22—32, 7 Fig.

A. Silberstein, Paramètres cristallins du bromure double de cuivre et d'ammonium. Rev. sci. 74 (1936) 90. — Gitterkonstanten, Raumgruppe von $\text{Br}_2\text{Cu} \cdot 2\text{BrNH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A. Silberstein, Structure du bromure double de cuivre et d'ammonium. C. R. Acad. Sci. Paris 202 (1936) 1196 bis 1197. — Vollst. Strukturbestimmung von $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

C. Wagner und J. Beyer, Über die Natur der Fehlorderungserscheinungen in Silberbromid. Z. physik. Chem. (B) 82 (1936) 113—116. — Gitterkonstante von AgBr bei 410°C .

G. Wagner und L. Lippert, Über polymorphe Umwandlung bei einfachen Ionengittern. I. Versuche zur Umwandlung von CsCl in NaCl -Gitter durch Erhitzen. Z. physik. Chem. (B) 81 (1936) 263—274, 3 Fig. — CsBr , CsJ , TlCl , TlBr und TlI behalten ihre Struktur bis nahe an den Schmelzpunkt, während CsCl eine Umwandlung erfährt.

6. Borate.

E. Jenckel, Das Schmelzdiagramm der Borsäureanhydrid- und Natriummetaboratschmelzen. Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936) 214—220, 3 Fig. — Debyediagramme.

7. Karbonate.

M. Fenoglio, Ricerche sull'artinite delle miniere di Cogne in Val d'Aosta. Periodico Mineral. 7 (1936) 47—57, 2 Fig.

— Identitätsnachweis mit Artinit aus dem Lanternatal und von Hoboken durch Debyeaufnahme. Neue Bestimmung der Identitätsperiode parallel der Faserachse durch Drehaufnahme.

H. G. Hopkins, The surface of polished cleavage faces of calcite. Philos. Mag. [7] 21 (1936) 820—829, 4 Fig. — Elektronenbeugungsversuche.

L. G. Parratt, X-ray diffraction with calcite in several orders of reflection. Physic. Rev. 49 (1936) 280—288, 7 Fig. — Kristallphys. Unters.

8. Nitrate.

Ph. P. Davis and W. G. France, Adsorption at crystal-solution interfaces. VIII. Influence of dyes and other organic compounds on the crystal habit of barium and lead nitrates. J. physic. Chem. 40 (1936) 84—87. — Einfluß von Verunreinigungen auf Gitterkonstanten.

9. Phosphate.

T. F. W. Barth, Crystallography of the vivianite group. Amer. Mineralogist 21 (1936) 204. — Gitterkonstanten von Vivianit und Erythrin.

A. Boullé, Sur les métaphosphates de calcium. C. R. Acad. Sci. Paris 202 (1936) 1434—1435. — Pulveraufnahmen von $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (A und B) und Angabe der θ -Werte.

A. Boullé, Sur les métaphosphates et pyrophosphates de calcium. C. R. Acad. Sci. Paris 202 (1936) 1788—1790. — Angabe der θ -Werte, Studium von Umwandlungen.

P. Brasseur, Étude des phosphates ferriques anhydres aux rayons X. C. R. Acad. Sci. Paris 202 (1936) 761—762. — Phys.-chem. Unters. mit Röntgenstrahlen.

L. Helmholtz, The crystal structure of silver phosphate. J. chem. Physics 4 (1936) 316—322, 1 Fig. — Vollst. Strukturbestimmung (0-Parameter neu bestimmt; Silberatome als Oszillatoren behandelt).

W. L. Hill and S. B. Hendricks, Composition and properties of superphosphate. Calcium phosphate and calcium sulfate constituents as shown by chemical and X-ray diffraction analysis. Ind. Engng. Chem. 28 (1936) 440—447, 5 Fig. — Auswertung der Aufnahmen von CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaHPO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Superphosphaten.

F. Machatschki, Thortveitit und Magnesiumpyrophosphat. Fortschr. Mineral. 20 (1936) 47—49. (Autoreferat.) — Gitterkonstanten von $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Vergleich mit Thortveitit.

H. Strunz, Datolith und Herderit. Ein Beitrag zur Kenntnis der Isomorphie zwischen Silikaten und Phosphaten. Z. Kristallogr. 93 (1936) 146—150, 1 Fig. — Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe von Herderit. Vergleich mit Datolith.

H. Strunz, Vergleichende röntgenographische und morphologische Untersuchung von Andalusit $(\text{AlO})\text{AlSiO}_4$, Libethenit $(\text{CuOH})\text{CuPO}_4$ und Adamin $(\text{ZnOH})\text{ZnAsO}_4$. Z. Kristallogr. 94 (1936) 60—73. — Gitterkonstanten, Raumgruppe von Libethenit und Adamin, Vergleich mit Andalusit.

10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

H. Strunz, Vergleichende röntgenographische und morphologische Untersuchung von Andalusit $(\text{AlO})\text{AlSiO}_4$, Libethenit $(\text{CuOH})\text{CuPO}_4$ und Adamin $(\text{ZnOH})\text{ZnAsO}_4$. Z. Kristallogr. 94 (1936) 60—73. — Gitterkonstanten, Raumgruppe von Libethenit und Adamin, Vergleich mit Andalusit.

11. Chromate.

12. Molybdate. Wolframate.

O. Kraus, Untersuchungen über das Kristallgitter von Heteropolysäuren und deren Salzen. 2. Mitteilung. Die Konstitution der Silicowolframate dreiwertiger Metalle. Z. Kristallogr. 93 (1936) 379 bis

395, 5 Fig. — Aluminiumsilicowolframat: Gitterkonstanten, Raumgruppe. Eisen-silicowolframat: a) Hydrat mit $28\text{H}_2\text{O}$: Gitterkonstanten, Raumgruppe. b) Hydrat mit $24(?)\text{H}_2\text{O}$: Gitterkonstanten, Raumgruppe. c) Hydrat mit $30\text{H}_2\text{O}$: Gitterkonstante. Chromsilicowolframat: a) Hydrat mit $28\text{H}_2\text{O}$: Gitterkonstanten, Raumgruppe. b) Hydrat mit $24(?)\text{H}_2\text{O}$: Gitterkonstante. — Isomorphiebeziehungen.

18. Sulfate. Sulfite. Thionate.

O. Binder, Définition des sulfates basiques du cuivre. Ann. Chim. 5 (1936) 337—409, 3 Fig. und 2 Taf. — Debye-aufnahmen von Cu , Cu_2O , CuO , $(\text{HO})_2\text{Cu}$, SO_4Cu , $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu})\text{SO}_4$, $(\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Cu})_2\text{SO}_4$, $(\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Cu})_3\text{SO}_4$, $(\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Cu})_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Identifikation

mit Brochantit, Antlerit oder Stelznerit und Atakamit. Netzebenenabstände.

W. A. Caspari, Calcium sulphate hemihydrate and the anhydrites. I — Crystallography. Proc. Roy. Soc. London [A] 155 (1936) 41—48, 4 Fig. — $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: Gitterkonstanten, Raumgruppe, Anordnung diskutiert; Gitterkonstanten von CaSO_4 . Aufnahmen an $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

W. G. France and Ph. P. Davis, Adsorption at crystal-solution interfaces. IX. The concentration of foreign substances in solution relative to the quantity adsorbed by the host crystal. J. phys. Chem. 40 (1936) 177—185, 5 Fig. — Einfluß von Verunreinigungen in K-Alaun, NH_4 -Alaun und KCl auf Gitterkonstanten.

F. Hammel, Sur les sulfates anhydres de la série magnésienne. C. R. Acad. Sci. Paris 202 (1936) 57—59, 1 Fig. — Gitterkonstanten von Mg -, Mn -, Fe -, Co -, Ni -, Cu -, Zn -Sulfat.

H. A. Klasens, W. G. Perdock and P. Terpstra, Crystallography of magnesium-sulphite, cobalt-sulphite and nickel-

sulphite. Z. Kristallogr. **94** (1936) 4—6, 5 Fig. — Gitterkonstanten, Raumgruppe aller drei Verbindungen; Anordnung diskutiert.

Ph. P. Merritt, Una asociacion de yeso y alunogeno en el municipio de Pauna, departamento de Boyaca. Bol. Minas y Petroleo, Bogota, Columb. **13** (1935) 274—280, 6 Fig. u. 2. Taf. — Netzebenenabstände und beob. Int. von Alunogen.

E. Rosenkranz und G. F. Hüttig, Notiz über ein kristallisiertes basisches Aluminiumsulfat $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3 \cdot 4 H_2O$ (Aktive Oxyde. 97. Mitteilung). Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936) 126—131, 1 Fig. — Röntgenaufnahme von derjenigen von Hydrargillit verschieden.

A. W. Waldo, X-ray powder diffraction data for antlerite and brochantite. Amer. Mineralogist **21** (1936) 71—73. (Correction.) — Netzebenenperioden bestimmt.

14. Selenate. Tellurate.

M. Patry, Sur les tellurates de potassium. Analogie avec les sulfates et les sélénites. C. R. Acad. Sci. Paris **202** (1936) 1516—1519. — Pulveraufnahmen verwertet.

15. Manganate. Rhenate.

16. Chlorate.

C. Finbak und O. Hassel, Rotation von Anionpolyedern in kubischen Kristallgittern. I. Die Perchlorate. Z. physik. Chem. (B) **92** (1936) 130—134. — Diskussion der Hochtemperaturstrukturen von Na -, K - und NH_4ClO_4 an Hand von Pulverdiagrammen.

17. Bromate. Jodate.

18. Osmiamate. Platinat.

19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

E. Brandenberger, Kristallstruktur und Zementchemie. Grundlagen einer

Stereochemie der Kristallverbindungen in den Portlandzementen. Schweizer Archiv **2** (1936) 45—58, 10 Fig. — Röntgenographische phys.-chem. Unters. (von Ca_2SiO_5 ; $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ (Gitterkonst., Raumgruppe) usw.).

W. Büssem und W. Weyl, Über die Konstitution des Glases. Naturwiss. **24** (1936) 324—331, 5 Fig. — Allg. Überblick.

E. Crepaz, Ricerche sui caolini italiani: Le argille bianche di Schio. La Chimica e l'Industria **18** (1936) 165—170, 5 Fig. — Debyeaufnahmen.

W. Eitel, Die Struktur des Wollastonits. Fortschr. Mineral. **20** (1936) 38. (Autoreferat.) — Darstellung der Struktur des β -Wollastonit auf Grund der Unters. von Gossner-Mussnug und M. Barnick-W. Büssem.

C. N. Fenner, Bore-hole investigations in Yellowstone Park. J. Geology **44** (1936) 225—315, 15 Fig. — Identifikationsnachweis von Zeolithen durch Röntgenstrahlen.

W. F. Foshag and A. O. Woodford, Bentonitic magnesian clay-mineral from California. Amer. Mineralogist **21** (1936) 238—244, 2 Fig. — Vergleichspulveraufnahmen von Sepiolith, Saponit und Spadait.

J. W. Gruner, Hydrothermal alteration of montmorillonite to feldspar at 245° C. and 300° C. Amer. Mineralogist **21** (1936) 201. — Identitätsnachweis mit Adular mittelst Pulveraufnahmen.

J. W. Gruner, Some notes on the structure of stilpnomelane. Amer. Mineralogist **21** (1936) 204. — Gitterkonstanten.

J. W. Gruner, The probable identity of the structures of greenalite (Mesabi Range). Amer. Mineralogist **21** (1936) 205. — Pulveraufnahmen zum Identitätsnachweis mit Serpentin.

G. Heidtkamp und K. Endell, Abhängigkeit der Dichte und Zähigkeit von der Temperatur im System $Na_2O - SiO_2$.

- Keram. Rdsch. 44 (1936) 65. — Röntgenographische Untersuchungen erwähnt.
- M. H. Hey, Studies on the zeolites. Part IX. Scolecite and metascolecite. (With X-ray measurements by F. A. Bannister.) Mineral. Mag. 24 (1936) 227—253, 8 Fig. — Gitterkonstanten, Raumgruppe von Skolezit, Drehkristallaufnahmen von Skolezit, Metaskolezit und Natrolith.
- W. Jander und J. Wuhrer, Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen. 13. Mitteilung. Der Reaktionsverlauf bei der Bildung der *Mg*-, *Sr*- und *Ba*-Silikate. Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936) 225—247, 16 Fig. — Identitätsnachweis mit Debyediagrammen.
- W. D. Keller, Clay colloids as a cause of bedding in sedimentary rocks. J. Geology 44 (1936) 52—59. — Röntgenographischer Nachweis der Zugehörigkeit des Tones zur Montmorillonit-Beidellit-Gruppe.
- Th. G. Kujumzelis, Raman-Effekt und Struktur der Gläser. II. Mitteilung. Z. Physik 100 (1936) 221—236, 13 Fig.
- J. de Lapparent, Formule et schéma structural de l'attapulgite. C. R. Acad. Sci. Paris 202 (1936) 1728—1734, 1 Fig.
- M. H. Longchambon, Évolution d'une structure cristalline en fonction de la température. Bull. Soc. franç. Phys. No. 383 (1936) 26—27. — Röntgenographische Untersuchung der Faserstruktur von Sepiolith ($Si_4O_{11}Mg_{2.58}H_{0.84} \cdot 4 H_2O$).
- F. Matossi und H. Krüger, Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten. II. Z. Physik 99 (1936) 1—23, 10 Fig. — Deutung der erhaltenen Spektren.
- G. Nagelschmidt, On the lattice shrinkage and structure of montmorillonite. Z. Kristallogr. 93 (1936) 481—487, 1 Fig. — Netzebenenperiode $d_{(001)}$.
- W. Noll, Synthese von Montmorilloniten. Ein Beitrag zur Kenntnis der Bildungsbedingungen und des Chemismus von Montmorillonit. Chem. d. Erde 10 (1936) 129—154, 1 Fig. — Debyediagramme der synthetischen Präparate und natürlicher Montmorillonite mit Angabe der geschätzten Intensitäten und Netzebenenabständen.
- R. H. J. Roborgh und N. H. Kolmeijer, Über die Struktur des Adsorptionskomplexes der Tone. Z. Kristallogr. 94 (1936) 74—79. — Röntgenaufnahmen verwertet.
- E. Schiebold, Neuere Röntgenuntersuchungen an Gläsern. Sprechsaal 61 (1936) 23. — Kurzer Überblick.
- W. Schütz, Die kristallchemische Verwandtschaft zwischen Germanium und Silicium. Z. physik. Chem. (B) 81 (1936) 292—308, 2 Fig. — Gitterkonstantenbestimmung von Zn_2SiO_4 , Be_2SiO_4 , Cs_2SiF_6 , Zn_2GeO_4 , Be_2GeO_4 , Cs_2GeF_6 . Besondere Unters. vom Schwerstflintglastyp S. 234; opt. Unters., Herstellung.
- H. Strunz, Datolith und Herderit. Ein Beitrag zur Kenntnis der Isomorphie zwischen Silikaten und Phosphaten. Z. Kristallogr. 93 (1936) 146—150, 1 Fig. — Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe von Herderit. Vergleich mit Datolith.
- H. Strunz, Vergleichende röntgenographische und morphologische Untersuchung von Andalusit (AlO) $AlSiO_4$, Libethenit ($CuOH$) $CuPO_4$ und Adamin ($ZnOH$) $ZnAsO_4$. Z. Kristallogr. 94 (1936) 60—73. — Gitterkonstanten, Raumgruppe von Libethenit und Adamin, Vergleich mit Andalusit.
- F. V. Syromyatnikov, The mineralogy of asbestos. Ishkyldite, a new structural variety of chrysotile. Amer. Mineralogist 21 (1936) 48—54, 2 Fig. — Chem. Formel, opt. Eigenschaften, Gitterkonstante in Richtung der Faserachse.
- N. Valenkof and E. Poray-Koshitz, X-ray investigation of the glassy

state. *Nature*, London **187** (1936) 273 bis 274, 1 Fig. — Debyeaufnahmen von glasiertem SiO_2 und $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ -Glas.

O. Zedlitz, Untersuchungen an Perowskit, Uhligit und Dysanalyt. *Fortsehr. Mineral.* **20** (1936) 66—68. (Autoreferat.) — Gitterkonstanten von Perowskit, Uhligit, Dysanalyt und synth. Dysanalyt, opt. Unters.

20. Vanadate. Niobate. Tantalate.

21. Komplexverbindungen.

J. F. Keggin, F. D. Miles, Structures and formulae of the prussian blues and related compounds. *Nature*, London **187** (1936) 577—578, 3 Fig. — Gitterkonstanten und Strukturtypus von $\text{Fe}''\text{R}_2\text{Fe}''(\text{CN})_6$, $\text{Fe}'''\text{RFe}''(\text{CN})_6$ und $\text{Fe}'''\text{Fe}''(\text{CN})_6$ ($\text{R} = \text{Alkalien}$).

22. Organische Verbindungen.

W. T. Astbury, X-ray studies of protein structure. *Nature*, London **187** (1936) 803—805, 4 Fig. — Allg. Überblick.

H. J. Backer et G. Dijken, Éthers radiaires du pentaérythrol. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **55** (1936) 22—32, 4 Fig. — Gitterkonstanten von $\text{C}(\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ (Tetraphenyläther).

A. J. Barry, F. C. Peterson and A. J. Knig, X-ray studies of reactions of cellulose in nonaqueous systems. I. Interaction of cellulose and liquid ammonia. *J. Amer. chem. Soc.* **58** (1936) 333—337, 3 Fig. — Gitterkonstante der Ammoniumcellulose.

J. D. Bernal and D. Crowfoot, X-ray crystallographic data on the sex hormones, oestrone, androsterone, testosterone and progesterone and related substances. *Z. Kristallogr.* **93** (1936) 464 bis 480, 11 Fig. — Bestimmung der Raumgruppe und der Gitterkonstanten von: Oestron 1, Oestron 2, Oestron 3, Oestradiol, Bromomethoxyoestron, Oxyketon (von Dihydrocholesterin), Androsteron (von Epidihydrocholesterin), Testo-

steron, α -Progesteron, Pregnandiol, Pregnan; Gitterkonstanten von Equilin. Molekularanordnung.

O. Binder et P. Spacu, Sur la substitution de l'eau au chlore dans l'ion cobaltidichloro-trans-diéthylènediamine. *C. R. Acad. Sci. Paris* **202** (1936) 1586 bis 1588, 1 Fig. — Debyeaufnahmen von: $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl}$ trans, $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl}$ cis, $[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O}) \text{Cl}_2] \text{cis}$, $[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_2$ cis usw.

O. Binder et P. Spacu, Action de l'acide malonique sur le chlorure de cobalti-dichloro-trans-diéthylènediamine. *C. R. Acad. Sci. Paris* **202** (1936) 1786 bis 1787, 1 Fig. — Debyeaufnahmen von: $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl}$ trans, $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl}$ cis, $[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O}) \text{Cl}] \text{Cl}_2$ cis und eines nach Schramm hergestellten Produktes.

B. K. Blount and (Miss) D. Crowfoot, The veratrine alkaloids. Part III. The preparation of cevanthrol, and the X-ray crystallographic examination of cevanthrol and cevanthridine. *J. chem. Soc. London* 1936, 414—415. — Gitterkonstanten, Raumgruppe von Cevanthrol und Cevanthridin. Anordnung diskutiert. J. B. Calkin, X-ray spectrography of alkali celluloses. *J. physic. Chem.* **40** (1936) 27—35, 3 Fig. — Identitätsnachweis mit Röntgenstrahlen.

G. Centola, Ricerche sul nitroamido. *Gazz. chim. ital.* **66** (1936) 8—15. — Netzebenenperioden.

E. G. Cox, E. Sharratt, W. Wardlaw and K. C. Webster, The planar configuration of quadricovalent compounds of bivalent copper and nickel. *J. chem. Soc. London* 1936, 129—133, 2 Fig. — Gitterkonstanten und Raumgruppe von Mono - dimethylglyoxim - Kupferchlorid; Gitterkonstanten von Dipyridino-cuprichlorid, Netzebenenperioden von Dimethyläthylglyoxim-Kupfer und -Nickel.

N. Ganguli, Magnetic anisotropy and crystal structure of hexaethylbenzene, $\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$. *Z. Kristallogr.* **93** (1936) 42 bis 46, 1 Fig. — Messung der magnetischen

Suszeptibilitäten an den triklinen Einkristallen. Gitterkonstanten angegeben.

B. Goßner und H. Neff, Kristallographische Untersuchung von Isomeren, die sich aus der Vereinigung von *d*- und *l*-Säuren mit *d*- und *l*-Basen ergeben. Z. Kristallogr. **93** (1936) 488—493. — Gitterkonstanten und Raumgruppe von *d*-Pseudoephedrin-*l*-bitartrat und *l*-Pseudoephedrin-*d*-bitartrat, $C_{10}H_{15}ON \cdot C_4H_6O_6 \cdot H_2O$ *d*-Pseudoephedrin-*d*-bitartrat und *l*-Pseudoephedrin-*l*-bitartrat $C_{10}H_{15}ON \cdot C_4H_6O_6 \cdot H_2O$. Radikalanordnung diskutiert.

S. B. Hendricks and M. E. Jefferson, The electron distribution in $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ and the structure of the oxalate group. Physic. Rev. **49** (1936) 200. — Kurze Mitt.

S. B. Hendricks and M. J. Jefferson, Electron distribution in $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ and the structure of the oxalate group. J. chem. Physics **4** (1936) 102 bis 107, 2 Fig. — Vollständige Strukturbestimmung. Fourieranalyse.

J. Iball, X-ray analysis of the orthorhombic crystalline modification of 1:2:5:6-dibenzanthracene. Nature, London **137** (1936) 361. — Gitterkonstanten, Raumgruppe.

J. Iball, The crystal structure of condensed ring compounds II: 7-methoxy-3':3'-dimethyl-1:2-cyclopentenophenanthrene and 7-methoxy-1:2-cyclopentenophenanthrene. Z. Kristallogr. **93** (1936) 47—56, 4 Fig. — Gitterkonstanten, Raumgruppe, opt. Daten bestimmt; Molekülanordnung diskutiert.

J. Iball, The crystal structure of condensed ring compounds, III: Three carcinogenic hydrocarbons: 1:2-benzpyrene, methylcholanthrene and 5:6-cyclopenteno-1:2-benzanthracene. Z. Kristallogr. **94** (1936) 7—21, 10 Fig. — Gitterkonstanten, Raumgruppen, Molekülanordnungen diskutiert.

J. R. Katz, Röntgenspektrographie von Polymeren, besonders solchen, die

eine kautschukähnliche Dehnbarkeit besitzen. Angew. Chem. **49** (1936) 62.

A. Magnus-Levy, K. H. Meyer, W. Lotmar, Diffraction of X-rays by Bence-Jones protein. Nature, London **137** (1936) 616—617, 1 Fig. — Netzebenenperioden und Intensitäten.

H. Mark und H. Motz, Über Anomalien bei der Beugung schneller Elektronen. Mh. Chem. **67** (1936) 13—23, 7 Fig. — Elektronenbeugungsversuche an organischen und metallischen Filmen und die Anomalien, durch fettartige Verunreinigungen hervorgerufen.

M. Mathieu et Th. Petitpas, Étude aux rayons X de l'absorption de la cyclopentanone par la trinitrocellulose. C. R. Acad. Sci. Paris **202** (1936) 46—47. — Netzebenenperioden.

M. Milone, An X-ray study of the structure of some dibenzyl derivatives. Z. Kristallogr. **93** (1936) 113—115. — Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe von α -Diphenylglyoxim $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH)C_6H_5$, Diphenylglyoximperoxyd $C_6H_5 \cdot (C_2N_2O_2) \cdot C_6H_5$ und Diphenylfurazan $C_6H_5 \cdot (C_2N_2O) \cdot C_6H_5$.

M. Prasad and J. Shanker, An X-ray investigation of the crystals of benzoïn. J. Indian chem. Soc. **13** (1936) 123—127, 3 Fig. — Gitterkonstanten, Raumgruppe.

R. Rigamonti, La struttura della catena paraffinica studiata mediante i raggi di elettroni. Gazz. chim. ital. **66** (1936) 174—182, 3 Fig. — Gitterkonstanten, Raumgruppe, Anordnung, Abstände.

J. M. Robertson, M. Prasad, and I. Woodward, X-ray analysis of the dibenzyl series. III. — The structure of stilbene, tolane, and azobenzene. Proc. Roy. Soc., London [A] **154** (1936) 187 bis 195, 1 Fig. — Gitterkonstanten, Raumgruppe; Molekülanordnung in Stilben.

W. Seck, Über mesomorphe Zustände bei Seifen und Waschmitteln. Angew.

Chem. 49 (1936) 203—206, 8 Fig. — Allg. Abh.

G. L. Simard and B. E. Warren, X-ray study of amorphous rubber. J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 507—509, 3 Fig. — Bestimmung der Atomdichte um ein gegebenes Atom in ungedehntem Gummi mit Fourieranalyse.

W. A. Sisson, X-ray studies of crystallite orientation in cellulose fibers. II. Synthetic fibers from bacterial cellulose membranes. J. physic. Chem. 40 (1936) 343—359, 18 Fig.

J. Stauff, Strukturen und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze höherer Fettsäuren. (Nach Untersuchungen gemeinsam mit P. A. Thiessen.) Angew. Chem. 49 (1936) 167—168.

W. H. Taylor, X-ray measurements on diflavylene, rubrene, and related compounds. Z. Kristallogr. 93 (1936) 151 bis 155. — Gitterkonstanten- und Raumgruppenbestimmung von Diflavylen, $C_{30}H_{20}O_2$, von Rubren, $C_{42}H_{28}$, von Dibiphenyläthylen, $C_{20}H_{16}$ und von 2,2'-Difluoro Dibiphenyläthylen, $C_{20}H_{14}F_2$.

P. Terpstra and W. J. van Weerden, On the symmetry of the benzene molecule. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55 (1936) 161—169, 4 Fig. — Theor. Abh.

D. Vorländer, Über suprakristalline organische Verbindungen. Naturwiss. 24 (1936) 113—117.

23. Biologisch wichtige Substanzen.

W. F. Bale and H. C. Hodge, Über die Kristallorientierung im Zahnschmelz. Naturwiss. 24 (1936) 141—142, 1 Fig. — Röntgenographische Untersuchung.

G. Centola, Struttura e proprietà del bisso: o seta di ostriche. Gazz. chim. ital. 66 (1936) 71—80, 3 Fig. — Netzebenenabstände und Intensitäten von

Bombyx mori, Antheraea myllita, Anaphe infracta, Nephila madagascariensis und Byssus. Faserstrukturen.

T. Fujiwara and Y. Imanaka, Note on the fibrous structure of native cellulose in Japanese Kôzo and Ganpi (Broussonetia sp. and Wikstroemia sp.). J. Sci. Hiroshima Univ. (A) 6 (1936) 237 bis 238, 5 Fig. — Gitterkonstanten.

G. van Iterson jr., K. H. Meyer und W. Lotmar, Über den Feinbau des pflanzlichen Chitins. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55 (1936) 61—63, 2 Fig. — Gleichheit der Atomanordnung der Kristallite von pflanzlichem und tierischem Chitin und deren Orientierung.

J. Thewlis, X-ray examination of the tooth structure, Nature, London 187 (1936) 828.

P. Woog et N. Yannaquis, Sur l'orientation des molécules de la cire d'abeille et répercussion sur la solidité des rayons. C. R. Acad. Sci. Paris 202 (1936) 76—78.

24. Technische Substanzen.

G. L. Clark and D. H. Reynolds, Quantitative analysis of mine dusts. An X-ray diffraction method. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8 (1936) 36—40, 7 Fig. — Pulveraufnahmen von Minenstaub und quantitativer Vergleich mit solchen bekannter Mineralien (Quarz usw.).

C. Mahadevan, Études du charbon par la méthode de la diffraction aux rayons X. Rev. univ. Mines. 12 (1936) 119—120.

T. L. Walker, Determination of the mineral composition of mine dust by means of X-rays. Amer. Mineralogist 21 (1936) 193. — Bestimmung des Quarzgehaltes von Minenstaub.

Über den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit.

Von Carl W. Correns und M. Mehmel in Rostock.

(Mitteilung aus dem Mineralog.-geolog. Institut der Universität Rostock.)

Die im Verlauf der letzten 9 Jahre im mineralogisch-geologischen Institut der Universität Rostock durchgeführten Untersuchungen an den Tiefseesedimenten des Atlantischen Ozeans, sowie die Bearbeitung von Tonen und Böden ließen erkennen, daß die im Bereich der Tonfraktion auftretenden Minerale neben Kalkspat, Quarz, Feldspat und Glimmer vorwiegend die Tonminerale Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit sind. Deshalb wurden die drei genannten Minerale einer eingehenden Prüfung unterzogen. Zum Unterschied von manchen anderen ähnlichen Untersuchungen wurden stets mikroskopische und röntgenographische Methoden nebeneinander verwendet. Wegen der allgemeinen Bedeutung der drei Minerale im Haushalt der Erde möchten wir im folgenden über die Ergebnisse und die Erfahrungen, die im Rostocker Institut gesammelt worden sind, berichten.

I. Das optische Verhalten.

Da die drei Tonminerale Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit einen sehr ähnlichen Gitterbau haben, war von vornherein zu vermuten, daß die Unterschiede in den optischen Eigenschaften nicht hervorspringend sind. Dies geht auch aus einer von C. E. Marshall (1) 1935 veröffentlichten Übersicht der optischen Daten hervor. Danach zeigen Halloysit und Montmorillonit so große Schwankungen in den Brechungsindizes, der Halloysit auch in der Doppelbrechung, daß eine optische Unterscheidung der beiden Minerale unmöglich und eine Trennung von Kaolinit mindestens schwierig wäre.

Ein Versuch von unserer Seite, die optischen Verhältnisse dieser Minerale aufzuklären, führte zu der Erkenntnis, daß die Schwankungen der Brechungsindizes bei der Bestimmung nach der Einbettungsmethode, die für solche Minerale allein in Frage kommt, von verschiedenen Ursachen herrühren. Beim Halloysit und Montmorillonit von Schwankungen im Wassergehalt, beim Montmorillonit außerdem vom wechselnden Magnesiumgehalt und vom Einbau von Molekülen des Einbettungsmittels. Halloysit von so hoher Doppelbrechung, wie ihn

Marshall angibt, haben wir nie beobachtet. Zum Vergleich wurde auch der Kaolinit stets herangezogen.

a) Der Einfluß von Schwankungen im Wassergehalt.

Aus neueren Arbeiten von E. S. Larsen und E. T. Wherry (3), U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm (4) u. a. wissen wir, daß sowohl Halloysit wie auch Montmorillonit einen Teil ihres Wassers bei niedrigen Temperaturen leicht abgeben. Die neuesten Untersuchungen von M. Mehmel (5) haben gezeigt, daß hinsichtlich der Wasserabgabe bei verschiedenen Wasserdampfdrücken über Schwefelsäure-Wassergemischen ein unterschiedliches Verhalten der drei Minerale beobachtet wird. Kaolinit zeigt dabei keinerlei Veränderungen hinsichtlich Gewichtsverlust und Lichtbrechung. Beim Halloysit dagegen wird bei 50° C oder bei Zimmertemperatur bei etwa 0 mm Wasserdampfdruck eine sprunghafte Änderung sowohl im Gewichtsverlust wie in den Brechungsindizes beobachtet. Bei einem Gewichtsverlust von etwa 12% steigt die Lichtbrechung von $n = 1,535 \pm 0,002$ auf $n = 1,548 \pm 0,002$. Hier findet der Übergang in Metahalloysit statt. Eine Änderung der Doppelbrechung ist dabei nicht zu beobachten. Im Gegensatz dazu zeigt der Montmorillonit eine kontinuierliche Wasserabgabe bis etwa 200°, verbunden mit einer kontinuierlichen Zunahme der Lichtbrechung von $n = 1,492 \pm 0,003$ bis $n = 1,560 \pm 0,003$ (bei 200°). Das locker gebundene Wasser muß also in den beiden letztgenannten Mineralen auf verschiedene Weise im Gitter gebunden sein. Die zahlenmäßige Änderung der Brechungsindizes von Halloysit und Montmorillonit in Abhängigkeit vom Wassergehalt bis 105°, die hier in erster Linie interessiert, zeigt Fig. 1. (Für höhere Temperaturen siehe (5).)

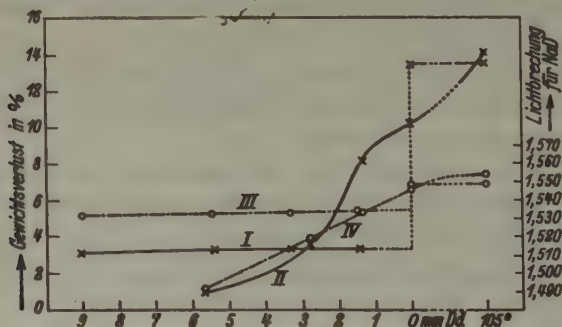


Fig. 1. Änderung der Lichtbrechung und des Gewichtsverlustes von Halloysit und Montmorillonit bei verschiedenen Wasserdampfdrücken und bei 105°.

I. Gewichtsverlust von Halloysit.

II. Gewichtsverlust von Montmorillonit.

III. Lichtbrechung von Halloysit.

IV. Lichtbrechung von Montmorillonit.

Die Änderung des Wassergehaltes durch Trocknen, wie sie in der Natur und in Sammlungen vorkommen kann, führt dann zu verschiedenen Angaben über die Brechungsindizes. So läßt sich durch mikroskopische Untersuchungen und durch Vergleich des Wassergehaltes mit den Analysen (5) zeigen, daß natürlicher Halloysit oft stark mit Metahalloysit verunreinigt ist. Auch bei der Herstellung der Präparate ist ein Wasserentzug möglich. Wird z. B. das von K. Spangenberg (7) empfohlene Gemisch von Chinolin und Glycerin verwendet, so entzieht das Glycerin dem Halloysit und Montmorillonit Wasser, und man erhält erheblich höhere Werte für die Lichtbrechung (siehe Tabelle I). Auch bei Kanadabalsampräparaten tritt Wasserverlust ein, wenn diese bei der Herstellung erwärmt werden.

Tabelle I. Brechungsindizes in verschiedenen Einbettungsflüssigkeiten für Na-Licht.

Mineral, Fundort	Gemisch von Oliven- und Zimtöl ¹⁾	Gemisch von Glycerin und Chinolin	Gemisch von Chinolin und Paraldehyd	Gemisch von Monobrom-naphthalin, Paraldehyd und Zedernholzöl
Montmorillonit Pala, Kalifornien	1,533 ± 0,003	1,554 ± 0,003	max. 1,567 ± 0,003	1,532 ± 0,003
Montmorillonit Montmorillon	1,504 ± 0,003	1,565 ± 0,003	max. 1,580 ± 0,003	1,502 ± 0,003
Montmorillonit Unterruperoth (Rhön)	1,492 ± 0,003	1,546 ± 0,003	1,545 ± 0,003 steigt an bis 1,573 ± 0,003	1,491 ± 0,003
Montmorillonit unbekannt	1,488 ± 0,003	1,565 ± 0,003	max. 1,588 ± 0,003	1,487 ± 0,003
Montmorillonit bei 105° entwässert Pala, Kalifornien	1,542 ± 0,003	1,567 ± 0,003	1,565 ± 0,003	1,540 ± 0,003
Montmorillonit bei 105° entwässert Montmorillon	1,546 ± 0,003	1,580 ± 0,003	1,582 ± 0,003	1,515 ± 0,003
Montmorillonit bei 105° entwässert Unterruperoth (Rhön)	1,531 ± 0,003	1,574 ± 0,003	1,572 ± 0,003	1,508 ± 0,003
Montmorillonit bei 105° entwässert unbekannt	1,552 ± 0,003	1,588 ± 0,003	1,590 ± 0,003	1,542 ± 0,003

1) Zur besseren Mischbarkeit wurde etwas Fenchelöl zugesetzt.

Tabelle I (Fortsetzung).

Mineral, Fundort	Gemisch von Oliven- und Zimtöl	Gemisch von Glycerin und Chinolin	Gemisch von Chinolin und Paraldehyd	Gemisch von Monobrom-naphthalin, Paraldehyd und Zedernholzöl
Halloysit Herrenberg bei Aachen	1,533 \pm 0,002	1,548 \pm 0,003	1,534 \pm 0,002	1,532 \pm 0,002
Halloysit Elbingerode	1,528 \pm 0,002	1,550 \pm 0,002	1,528 \pm 0,002	1,529 \pm 0,002
Halloysit Fanatima, Argentinien	1,542 \pm 0,002	1,550 \pm 0,002	1,543 \pm 0,002	1,541 \pm 0,002
Halloysit Galmei-Grube, Tarnowitz	1,534 \pm 0,002	1,549 \pm 0,002	1,533 \pm 0,002	1,533 \pm 0,002
Metahalloysit Herrenberg bei Aachen	1,549 \pm 0,002	1,551 \pm 0,002	1,548 \pm 0,002	1,549 \pm 0,002
Metahalloysit Elbingerode	1,550 \pm 0,002	1,550 \pm 0,002	1,549 \pm 0,002	1,548 \pm 0,002
Metahalloysit Fanatima, Argentinien	1,551 \pm 0,002	1,550 \pm 0,002	1,550 \pm 0,002	1,549 \pm 0,002
Metahalloysit Galmei-Grube, Tarnowitz	1,549 \pm 0,002	1,548 \pm 0,002	1,549 \pm 0,002	1,550 \pm 0,002
Kaolinit Zettlitz	1,566 \pm 0,002	1,566 \pm 0,002	1,565 \pm 0,002	1,566 \pm 0,002
Kaolinit bei 105° getrocknet, Zettlitz	1,566 \pm 0,002	1,564 \pm 0,002	1,566 \pm 0,002	1,565 \pm 0,002

b) Einbau von Molekülen des Einbettungsmittels in das Gitter des Montmorillonits.

Während die Schwankungen der Brechungsindizes beim Halloysit nur auf dem Wasserverlust beruhen, liegen die Verhältnisse beim Montmorillonit verwickelter. Nach den Untersuchungen von U. Hofmann und K. Endell (4) und W. Noll (8) wissen wir, daß der Montmorillonit in der Lage ist, andere Moleküle an Stelle von Wasser aufzunehmen. Wir fanden, daß bei Verwendung von Chinolin-Paraldehyd-Gemischen die Lichtbrechung steigt, je länger man das Pulver mit der Einbettungsflüssigkeit in Berührung läßt. Der maximale Wert wird meist erst nach 2 bis 2 $\frac{1}{2}$ Stunden erreicht. Es wird also Chinolin eingelagert. Die niedrigsten

Werte erhält man bei Verwendung eines Gemisches von Oliven- und Zimtöl, dem wegen der besseren Mischbarkeit etwas Fenchelöl zugesetzt wird. Hier findet offenbar wegen der großen Moleküle keine Einlagerung statt, die Werte dürften den wahren Brechungsindizes am nächsten liegen. Auch das Gemisch von Monobromnaphthalin, Paraldehyd und Zedernholzöl mit veränderlichem Brechungsindex liefert bei nicht entwässertem Montmorillonit dieselben Werte wie Oliven- und Zimtöl, bei dem bei 105° entwässerten geht aber ein Teil des Paraldehyds in das Gitter und bewirkt zu niedrige Brechungsindizes.

Die Doppelbrechung konnte (infolge der Kleinheit der Teilchen) nicht quantitativ bestimmt werden. Sie scheint sich aber sowohl beim Wasserabbau wie beim Einbau anderer Moleküle nicht wesentlich zu ändern.

c) Abhängigkeit der Brechungsindizes des Montmorillonits vom Magnesiumgehalt.

Von vornherein ist zu erwarten, daß die Zusammensetzung des Montmorillonits auch über den leicht veränderlichen Wassergehalt hinaus sich in den Brechungsindizes widerspiegelt. Leider lagen uns nur von drei analysierten Proben Material vor. Sie zeigen eine lineare Abhängigkeit der Brechungsindizes des bei 105° entwässerten Montmorillonits vom MgO -Gehalt (vgl. Fig. 2). Wie weit diese Beobachtung verallgemeinert werden darf, müssen neue Analysen zeigen.

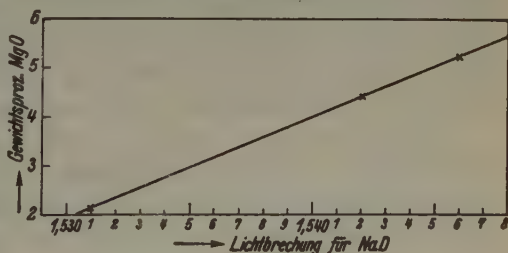


Fig. 2. Abhängigkeit der Lichtbrechung vom MgO -Gehalt von bei 105° entwässertem Montmorillonit.

d) Folgerungen für die mikroskopische Untersuchung.

Aus vorstehenden Untersuchungen folgt, daß die Vorbehandlung der Proben für die mikroskopische Untersuchung sehr wichtig ist. Die Fragen der Aufbereitung und des Schlammverfahrens hat der eine von uns verschiedentlich behandelt, so daß hier auf diese Ausführungen verwiesen werden kann (9, 10). Die bei der Korngrößenbestimmung erhaltenen einzelnen Fraktionen müssen zur Ermittlung ihres Gewichtes bei 105° getrocknet werden. Dabei geht der Halloysit in Metahalloysit über. Es wird demnach aller vorhandener Halloysit als Metahalloysit bestimmt werden. Der Montmorillonit verliert ebenfalls einen Teil seines Wassers, nimmt aber dasselbe beim Stehen in feuchter Luft größtenteils wieder

auf. Der Kaolinit dagegen zeigt keinerlei Änderungen in seinen Eigenschaften.

Die optische Untersuchung erfolgt meist in Kanadabalsampräparaten. Bei der Herstellung der Präparate werden die Mineralkörner wiederum erwärmt, so daß auch der Montmorillonit im Dauerpräparat einen geringeren Wassergehalt besitzt. Für die Untersuchung im Dauerpräparat ergeben sich dann die folgenden Daten:

Tabelle II. Optische Daten im Dauerpräparat.

	Lichtbrechung	Doppelbrechung	Beschaffenheit
Kaolinit	$n = 1,56-1,57$ ($>$ Kanadabalsam)	deutlich	meist feine Blättchen
Halloysit (Metahalloysit)	$n = 1,54-1,55$ (\sim Kanadabalsam)	nicht vorhanden	feine Blättchen
Montmorillonit	um 1,53 meist wenig niedriger oder gleich Kanadabalsam	mittel (größer als Kaolinit)	meist Aggregate mit rauher Oberfläche

Dazu sei noch bemerkt, daß die Lichtbrechung von Montmorillonit auch größer als Kanadabalsam werden kann. Dies scheint dann der Fall zu sein, wenn ein hoher MgO -Gehalt vorhanden ist. Vielleicht gibt es auch Übergangsglieder zum Nontronit. So beobachteten Correns und Schlünz (14) in einem Boden ein Mineral mit $n > 1,57$.

Mittels der Lichtbrechung, der Größe der Doppelbrechung und dem Aussehen lassen sich alle drei Minerale bei der mikroskopischen Untersuchung deutlich voneinander unterscheiden. Ihre Bestimmung im Sediment sollte keine Schwierigkeiten mehr bereiten. Die Untersuchungen an etwa 200 Proben der Tiefseesedimente des Atlantischen Ozeans, sowie an zahlreichen Tonen und Böden, die im Rostocker Institut durchgeführt wurden, liefern Beispiele dafür (9 bis 14).

II. Das röntgenographische Verhalten.

Abgesehen von den älteren, mehr qualitativen röntgenographischen Untersuchungen haben in neuester Zeit die kristallstrukturellen Bestimmungen der Tonminerale ein stärkeres Interesse gefunden. Zahlreiche Arbeiten von L. Pauling (15), Roß und Kerr (16), J. W. Gruner (17), G. Nagelschmidt (18), U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm (4), C. J. Ksanda und T. F. W. Barth (20), M. Mehmel (6), sowie die Zusammenstellungen von C. E. Marshall (2) zeigen die Schwierigkeiten, die infolge des außerordentlich ähnlichen Gitterbaues dieser drei Minerale bei der Untersuchung und Identifizierung derselben auftreten.

Es handelt sich hierbei um Silikatstrukturen mit netzartigen, zweidimensional unbegrenzten Tetraederverbänden pseudohexagonaler Art, ähnlich wie bei den Glimmern und beim Chlorit. Die erstmalig von L. Pauling (15) aufgestellte Kaolinitstruktur, die später von J. W. Gruner (17) bestätigt wurde, baut sich auf aus tetraedrischen Silizium-Sauerstoff-Schichten und oktaedrischen $AlOH$ -Schichten, die über ein gemeinsames Sauerstoffatom gekoppelt sind und parallel zu den pseudo-hexagonalen Spaltflächen verlaufen. In einer neuerdings von C. J. Ksanda und T. F. W. Barth (20) veröffentlichten Arbeit wurden Bedenken gegen die Raumgruppe geäußert, die aber hinsichtlich des Gesamtbaues keine sonderlichen Schwierigkeiten bereiten dürften, da sich in der Raumgruppe C_{2h}^6 eine prinzipiell ähnliche Struktur angeben läßt wie in C_4^4 .

Der Montmorillonit zeigt nach U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm (4) insofern eine Ähnlichkeit mit dem Kaolinit, als in Richtung der c -Achse Schichtpakete auftreten, die einen ähnlichen Bau haben. Während beim Kaolinit jedes Schichtpaket mit der Bruttoformel $Si_4O_{10}Al_4(OH)_8$ aus zwei miteinander verknüpften Schichten besteht, teilt sich das entsprechende Schichtpaket beim Montmorillonit in drei Lagen auf derart, daß zwischen zwei Silizium-Sauerstoff-Ebenen in tetraedrischer Umgebung eine $AlOH$ -Ebene in oktaedrischer Umgebung liegt. Die Bruttoformel eines solchen Schichtpakets ist dann $Si_8O_{20}Al_4(OH)_4$.

Nach J. de Lapparant (21) sind zwischen die Schichtpakete von dieser Zusammensetzung noch eine zweite Art von Schichtpaketen eingelagert, in denen sich das Mg befindet und die einen bruzitähnlichen Bau haben.

Beim Halloysit sind nach M. Mehmel (6) die Si - und die Al -Schichten getrennt. Man kann also rein schematisch von der Halloysitstruktur ausgehend durch Kopplung der Si - und Al -Schichten über ein Brückensauerstoffatom zur Metahalloysitstruktur kommen. Tritt dabei eine geringfügige Symmetrieänderung ein, so entsteht die Kaolinitstruktur, und wird noch eine zweite Si -Schicht über Sauerstoff gekoppelt derart, daß ein Schichtpaket aus $Si-Al-Si$ -Schichten besteht, so erhält man das pyrophyllitähnliche Schichtpaket des Montmorillonits.

Man erkennt schon aus diesen rein formalen Beziehungen, daß die Röntgenbilder dieser drei Minerale sehr ähnlich sein müssen. Die Hauptunterschiede sind in den Interferenzen mit niedrigen Glanzwinkeln zu erwarten. Es soll daher genügen, einen Vergleich der Interferenzen vorzunehmen, deren d -Werte größer als 2 \AA sind.

Tabelle III. Netzebenenabstände von Kaolinit, Halloysit, Metahalloysit und Montmorillonit größer als 2 Å.

Kaolinit	Halloysit	Metahalloysit	Montmorillonit
—	—	—	13,0—15,0 st.
—	10,1 st.	—	—
—	—	7,46 st.	—
7,16 st.	—	—	—
4,39 mst.	4,46 st.	4,41—4,45 st.	4,32—4,37 mst.
4,17 m.	—	—	—
3,56 st.	—	3,63 m.	—
3,36 s.	3,40 m.	—	—
—	—	—	3,12—3,14 m.
—	—	—	2,92 ms.
2,55 mst.	2,56 m.	2,55 m.	2,58 ms.

Aus Tabelle III erkennt man, daß sich sowohl Halloysit wie auch Montmorillonit auf Grund der hohen d -Werte sehr gut vom Kaolinit unterscheiden. Auch ist eine Unterscheidung von Halloysit und Montmorillonit infolge des charakteristischen Quellvermögens des Montmorillonits möglich (4, 19). Die Erkennung und Identifizierung des Montmorillonits ist gegenüber den beiden anderen Tonmineralen insofern erleichtert, als sich auch hinsichtlich der anderen Interferenzen noch merkliche Verschiedenheiten zeigen. Am geringfügigsten sind die Unterschiede zwischen Kaolinit und Metahalloysit, die nur bei sorgfältigster Aufnahmetechnik einwandfrei zu trennen sind (6).

Bei den optischen Untersuchungen wurde bereits darauf hingewiesen, daß die natürlich vorkommenden Halloysite mehr oder weniger mit Metahalloysit verunreinigt sind. Dies macht sich auch im Röntgendiagramm bemerkbar. Bei den meisten nicht unter dem Mikroskop ausgesuchten Halloysiten tritt je nach dem Gehalt an Metahalloysit in mehr oder minder starker Intensität bei 7,46 Å eine Interferenz auf, die dem Metahalloysit zugeordnet werden muß. G. Nagelschmidt (18) rechnete diese Interferenz zum Halloysit, da sie in vier von ihm untersuchten Halloysiten auftritt. Allerdings sind die Intensitäten dieser Interferenz in den vier verschiedenen Vorkommen recht verschieden. Eine Wiederholung der Aufnahmen bestätigte die von Nagelschmidt gefundenen Ergebnisse. Sucht man jedoch das Material unter dem Mikroskop aus und benutzt nur das frische Material zur Aufnahme, so tritt bei 7,46 Å keine Interferenz auf. Damit dürfte wohl der Beweis erbracht sein, daß es sich um Verunreinigungen durch Metahalloysit handelt. Auch hier zeigt sich wieder, wie vorteilhaft eine Kombination von optischen und röntgenographischen Methoden für die Untersuchung

dieser Substanzen ist. Die optische Untersuchung sollte grundsätzlich auch bei der Auswertung der Röntgenanalyse zu Rate gezogen werden. Denn wenn diese auch im Prinzip einfach ist, so ergibt doch die Praxis viele Schwierigkeiten. Es soll deshalb noch auf die Erfahrungen des Rostocker Instituts hingewiesen werden.

Ein einfacher Vergleich der Aufnahmen führt zu keinem Ergebnis. Sehr häufig tritt infolge zu geringer Teilchengröße namentlich bei den Tonmineralen eine merkliche Linienverbreiterung auf. Außerdem sind die Tonminerale alle niedrig symmetrisch, so daß zum Teil eine Überlagerung benachbarter Interferenzen eine größere Linienbreite bewirkt. Letztere wird also beim Vergleich einer Aufnahme eines Tones oder Bodens eine erhebliche Rolle spielen. Es ist verschiedentlich in ähnlichen Fällen vorgeschlagen worden, Kameras mit möglichst großem Durchmesser zu benutzen. Dies ist ein wesentlicher Vorteil, wenn es sich um die Untersuchung von Substanzen handelt, die sehr scharfe und intensive Debye-Interferenzen geben, also ein gutes Reflexionsvermögen haben. Die Überlagerung von benachbarten Interferenzen kann auf diese Weise aufgelöst werden. Abgesehen von den Nachteilen des großen Kameraradius, wie z. B. der starken Absorption der reflektierten Strahlen infolge des größeren Weges in Luft, sowie der sich erheblich bemerkbar machenden Divergenz der Strahlen und der schwierigeren Halterung des Films, die durch geeignete Konstruktionen der Kamera (z. B. Vakuumkamera) und der Blenden weitgehend herabgedrückt werden können, ist diese Methode bei der Untersuchung der Tone und Böden nicht zu empfehlen, da das Reflexionsvermögen besonders der Tonminerale recht gering ist. Man wird also Kameras mit den üblichen Durchmessern mit größerem Vorteil verwenden und lieber die Ungenauigkeit, die durch Überlagerung von Interferenzen zustande kommt, mit in Kauf nehmen. Bei den Untersuchungen im Rostocker Institut wurden mit Vorteil Kameras vom Durchmesser 57,56 mm, 57,64 mm und 57,75 mm verwendet. Die Substanz wurde in einer kleinen Achatschale leicht zerdrückt, so daß die beim Trocknen bei 105° entstandenen Zusammenballungen vollständig zerteilt wurden. Dies ist besonders dann mit größter Sorgfalt durchzuführen, wenn blättchenförmige Minerale wie Glimmer und Tonminerale reichlich in der Probe vorhanden sind. Das so vorbereitete Pulver wird mit Syndetikon zu einem gleichmäßigen Brei angerührt, aus dem 0,2 bis 0,3 mm dicke zylindrische Präparate geformt werden. Für die Aufnahme selbst empfiehlt es sich, mit durch Nickelfolie gefilterter monochromatischer Cu-Strahlung zu arbeiten. Den Film bedeckt man zweckmäßig mit einer dünnen Aluminiumfolie, um die allgemeine Schwärzung

des Films durch diffuse Streustrahlung möglichst herabzusetzen. Außer den ausführlich von Brandenberger (22) behandelten allgemeinen Bemerkungen für die Identifizierung von Mineralgemischen mit Hilfe von Standardaufnahmen müssen für die Erkennung der Mineralkomponenten in Tonen und Böden die obigen Ausführungen über die Aufnahmetechnik noch besonders berücksichtigt werden.

Für die Auswertung hat sich der folgende Weg als brauchbar erwiesen. Man berechnet aus dem Abstand zweier entsprechender Linien im Debye-Scherrer-Diagramm den $\log \sin \alpha$ (α = Glanzwinkel) und trägt diese Werte der Größe nach als Abszisse in einem willkürlich gewählten Maßstabe (am geeignetsten 0,1 im Logarithmus = 2 cm) auf

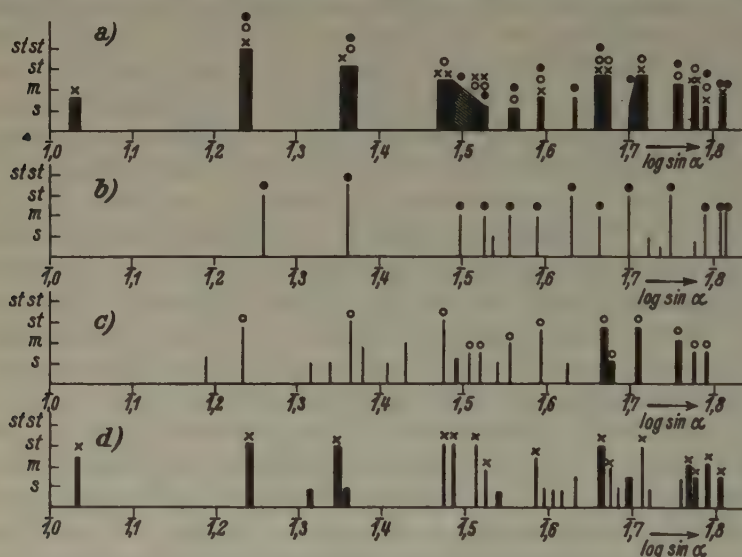


Fig. 3. Auswertung einer Sedimentprobe aus dem Atlantischen Ozean.

- a) Meteor Station 214:0—7,1 cm Tiefe, Heimat geschlemmt, Fraktion $r < 1 \mu$, entkalkt.
- b) Quarz: Standardaufnahme.
- c) Glimmer: Standardaufnahme.
- d) Kaolinit: Standardaufnahme.

Millimeterpapier ein. Als Ordinate werden die in 7 Stufen geschätzten Intensitäten (ss., s., ms., m., mst., st., stst.) aufgetragen. Dann ermittelt man aus dem Diagramm die Breite der einzelnen Linien, rechnet diese auf die $\log \sin \alpha$ -Skala um und findet so die in Fig. 3 angegebenen Rechtecke für jede Reflexion. In der gleichen Weise werden die Standardaufnahmen umgerechnet. Durch einen einfachen Vergleich lassen sich

die einzelnen Komponenten meist ohne große Schwierigkeiten ermitteln. In Fig. 3 ist als Beispiel die Auswertung einer Sedimentprobe aus dem Atlantischen Ozean angegeben¹⁾.

Da die Gitter von Kaolinit und Metahalloysit sehr ähnlich sind, empfiehlt es sich, namentlich wenn das Sediment nur wenig von dem fraglichen Mineral enthält, eine zweite Aufnahme zu machen, deren Material vorher nicht bei 105°, sondern bei Zimmertemperatur getrocknet wurde. Mit Hilfe der innersten Interferenz läßt sich dann immer einwandfrei entscheiden. Auch Montmorillonit neben einem oder beiden anderen Tonmineralen ist schwierig nachzuweisen. Will man nicht eine Aufnahme mit gequollenem Präparat hinzunehmen, so wird man bei den Tonmineralen meist nur das am häufigsten vorhandene angeben können. Für die Charakterisierung der Sedimente genügt es aber in den meisten Fällen, die Hauptkomponenten der feinsten Fraktionen zu kennen. Die übrigen in den Tonen und Böden auftretenden Minerale, wie Quarz, Glimmer, Kalkspat usw., lassen sich mit Sicherheit unterscheiden. Aber auch hier lassen sich vorläufig quantitativ keine genaueren Angaben als 10–30%, 30–50% und > 50% machen.

III. Zusammenfassung.

Das optische Verhalten der drei Tonminerale Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit wird untersucht. Dabei zeigte sich, daß beim Halloysit und beim Montmorillonit eine deutliche Abhängigkeit der Lichtbrechung vom Wassergehalt vorhanden ist. Der Montmorillonit zeigt außerdem noch eine Abhängigkeit der Lichtbrechung vom Einbau von Molekülen des Einbettungsmittels und vom *MgO*-Gehalt. Für die mikroskopische Bestimmung dieser Minerale im Sediment ergeben sich daraus wichtige Hinweise.

Gleichzeitig wurden vergleichende röntgenographische Untersuchungen durchgeführt. Alle drei Minerale gehören zu der Gruppe der Silikatstrukturen mit netzartigen, zweidimensional unbegrenzten Tetraederverbänden pseudohexagonaler Art. Sie zeigen daher große Ähnlichkeit im Debye-Scherrer-Diagramm. Die Hauptunterschiede treten in den innersten Interferenzen auf, auf Grund deren eine Unterscheidung und Identifizierung möglich ist. Es wird die Methode beschrieben, um im Sediment die genannten Minerale auf röntgenographischem Wege zu bestimmen.

1) Zahlreiche weitere Ergebnisse finden sich in den Veröffentlichungen der wissenschaftlichen Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition, Bd. III (9).

Literaturverzeichnis.

1. Marshall, C. E., Z. Kristallogr. (A) 90 (1935) 8—34.
2. Marshall, C. E., Z. Kristallogr. (A) 91 (1935) 433—449; J. of the Soc. of Chem. Indust. LIV, Nr. 48 (1935), 393—398. Science Progress Nr. 119, Jan. 1936, 422—433.
3. Larsen, E. S., u. Wherry, E. T., J. of the Washington Acad. 7 (1917) 178.
4. Hofmann, U., Endell, K., u. Wilm, D., Z. Kristallogr. (A) 86 (1933) 340 bis 348. Z. angew. Chem. 47 (1934) 539—547.
5. Mehmel, M., Chem. der Erde, im Druck.
6. Mehmel, M., Z. Kristallogr. (A) 90 (1935) 35—43.
7. Spangenberg, K., Fortschr. der Min. 7 (1922) 3—64.
8. Noll, W., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Beil. 70 (A) (1935) 65—115; Chem. d. Erde 10 (1936).
9. Correns, Carl W., Wissensch. Ergebn. der Deutschen Atlantischen Expedition 1925—1927, Bd. III, De Gruyter, Berlin und Leipzig 1935 (1. Teil) und 1936 (2. Teil).
10. Correns, Carl W., Naturwiss. 24 (1936) 117—124.
11. Correns, Carl W., u. Schlünz, F. K., Ernährung der Pflanze, im Druck.
12. Leinz, V., in Correns, Carl W., Ergebn. der Deutschen Atlantischen Expedition loc. cit. (9)
13. Radizewski, O. E., in Correns, Carl W., Ergebn. der Deutschen Atlantischen Expedition loc. cit. (9)
14. Schlünz, F. K., Chem. der Erde 8 (1933) 167—185, 504—506; 10 (1935) 116—125.
15. Pauling, L., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 16 (1930) 578.
16. Ross, C. S., u. Kerr, P. F., Kaol. min. U. S. Geol. Survey Prof. Pap. 165 (E) (1931) 151; Amer. Min. 15 (1930) 153.
17. Gruner, J. W., Z. Kristallogr. (A) 88 (1932) 75—88.
18. Nagelschmidt, G., Z. Kristallogr. (A) 87 (1934) 120—145.
19. Nagelschmidt, G., Z. Kristallogr. (A) 93 (1936) 484—487.
20. Ksanda, C. J., u. Barth, T. F. W., Amer. Min. 20 (1935) 631—637.
21. De Lapparant, J., Compt. rend. 201 (1935) 527.
22. Brandenberger, E., Schweiz. Min. Petrog. Mitt. 13 (1933) 91.

Eingegangen den 7. Mai 1936.

Über die Ionendeformation in binären Kristallen.

Von Th. Neugebauer in Budapest.

Im ersten Teil der Arbeit wird gezeigt, wie man die Deformation der Elektronenwolke eines Ions im inhomogenen Felde einer außerhalb liegenden Punktladung, deren Potential wir nach Kugelfunktionen entwickeln, berechnen kann. Im zweiten Teil werden diese Ergebnisse auf die verschiedenen Gittertypen angewendet. Da im Molekülgitter das von der ersten Kugelfunktion herrührende Glied, im *NiAs*-Typ das von der zweiten, im Zinkblende- und Wurtzittyp das von der dritten und im *NaCl*- und *CsCl*-Typ das von der vierten Kugelfunktion herrührende Glied das erste nichtverschwindende Glied in der Reihenentwicklung des Potentials der Nachbarionen ist, so werden in diesen Gittern dementsprechend Dipol-, Quadrupol-, Oktopol- und Sechzehnerpolmomente von den Nachbarionen induziert. Im dritten Teil werden einige Anwendungen besprochen.

Einleitung. Bekannterweise verschwindet das von den punktförmig gedachten Nachbarionen induzierte Dipolmoment in allen bei binären Stoffen vorkommenden Koordinationsgittern wegen der symmetrischen Anordnung der Bausteine. Im Molekülgitter bleibt dagegen das elektrische Moment erhalten, ebenso auch in einigen Schichtengittern. Höhere Momente treten aber auch in Koordinationsgittern auf, weil ja die Nachbarn um ein Ion herum doch nicht kugelsymmetrisch angeordnet sind, und zwar Momente desto niedriger Ordnung, je unsymmetrischer das Gitter ist.

Ziel dieser Arbeit ist darum, die in den verschiedenen Typen auftretenden Momente zu berechnen. Es sei noch bemerkt, daß selbstverständlich nicht alle binären Kristalle gleichzeitig Ionengitter sind; in der Natur wird aber doch immer ein gewisser Übergang zum Ionengitter verwirklicht sein. Außerdem bedeutet ja eben die zunehmende Ionendeformation einen Übergang von der Ionenbindung zum Atomgitter.

§ 1. Nach der Quantenmechanik erhalten wir für das induzierte Dipolmoment:

$$\mu = \sum_k \frac{2 \int \psi_0 V \psi_k^* d\tau \cdot \int \psi_k z \psi_0^* d\tau}{\hbar \nu(k0)}. \quad (1)$$

wo ψ_0 die Eigenfunktion des Grundzustandes, $\nu(k0)$ die Eigenfrequenzen und V das Potential des auf das Ion einwirkenden äußeren Feldes bedeutet. z ist die Richtung, in der wir das induzierte Dipolmoment suchen und \hbar die Plancksche Konstante.

Zur Vereinfachung der Formel (1) wollen wir statt der Eigenfrequenzen einen Mittelwert derselben einführen, den wir mit $\bar{\nu}$ bezeichnen.

Da sich jetzt die Summation nur mehr auf den Zähler bezieht, so können wir mit Hilfe eines bekannten matrizentheoretischen Satzes (1) umformen und erhalten:

$$\mu = \frac{2 \int \psi_0 V z \psi_0^* d\tau}{h\nu}. \quad (2)$$

Da jetzt im Integral nur mehr die Eigenfunktion des Grundzustandes vorkommt, so können wir, wenn es sich um kugelsymmetrische Ionen handelt, von denen ausschließlich im folgenden die Rede sein soll, den Ausdruck auf Polarkoordinaten transformieren und erhalten:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty V z \sin \vartheta d\vartheta d\varphi f(r) r^2 dr, \quad (3)$$

wo $f(r)$ die Verteilung der elektrischen Dichte in der Wolke des Ions bedeutet, die wir etwa nach der Hartreeschen oder Thomas-Fermischen Methode oder auch aus röntgenographischen Messungen als bekannt betrachten können.

Zuerst betrachten wir den Fall, daß V von einer einzigen Punktladung herrührt. Die Verbindungsgerade von dieser letzteren mit dem Mittelpunkt unseres Ions wählen wir als Achse unseres Koordinatensystems und entwickeln V nach Kugelfunktionen¹⁾:

$$V = \frac{1}{\sqrt{r^2 + d^2 - 2rd \cos \vartheta}} - \frac{1}{d} = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^{\infty} P_i(\cos \vartheta) \left(\frac{r}{d}\right)^i \quad (4)$$

und

$$z = r \cos \vartheta = r P_1, \quad (5)$$

wo die P_i die gewöhnlichen und nichtnormierten Kugelfunktionen bedeuten. Als Ladungseinheit wählen wir immer die Ionenladung, um nicht den Faktor e überall hinschreiben zu müssen. Wenn wir jetzt (4) und (5) in (3) einsetzen und nach $d\vartheta$ integrieren, so verschwinden bekannterweise alle die von der Summe in (4) herrührenden Glieder außer dem ersten, wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen. Das erste Glied dagegen verursacht eben das induzierte Dipolmoment. Die Integrale

$$\int P_i P_1 \sin \vartheta d\vartheta, \quad i \neq 1, \quad (6a)$$

die wegen der Orthogonalitätsrelationen verschwinden, wenn man von 0 bis π , also über die ganze Kugelfläche, integriert, verschwinden dagegen nicht, wenn wir nur über Teilgebiete integrieren. Das bedeutet also, daß auch die Kugelfunktionen höherer Laufzahl Dipolmomente verursachen, die aber, summiert über die ganze Kugelfläche, verschwinden,

1) Vgl. z. B. Jahnke, B. E., u. Emde, F., Funktionentafeln. II. Aufl. B. G. Teubner. Leipzig. 1933. S. 473.

da immer zwei gleich große und entgegengesetzt gerichtete Momente sich gegenseitig aufheben. Doch entstehen diese Momente nicht an derselben Stelle und geben darum zu höheren Momenten Anlaß, die wir im folgenden berechnen wollen.

Zur Lösung dieses Problems müssen wir in allen Integralen des Typs (6a) die Nullstellen des Integranden aufsuchen und außerdem die ersten Ableitungen an den Nullstellen berechnen, damit wir feststellen können, ob es sich dort tatsächlich um einen Vorzeichenwechsel handelt, oder ob die Kurve nur die Abszisse berührt. Mit Hilfe der üblichen Bezeichnungen $\cos \vartheta = z$ und $-\sin \vartheta d\vartheta = dz$ erhalten wir für das erste Integral, da $P_1 = z$ ist

$$\int_0^\pi P_1^2 \sin \vartheta d\vartheta = \int_{-1}^{+1} z^2 dz. \quad (7)$$

Der Integrand hat nur eine Nullstelle bei $z = 0$, die erste Ableitung verschwindet dort ebenfalls. Daraus folgt, daß die Funktion im ganzen Integrationsgebiet dasselbe Vorzeichen hat (Fig. 1). Anders ausgedrückt bedeutet das die bekannte Tatsache, daß das induzierte Dipolmoment von dem ersten Gliede der Reihe (4) verursacht wird.

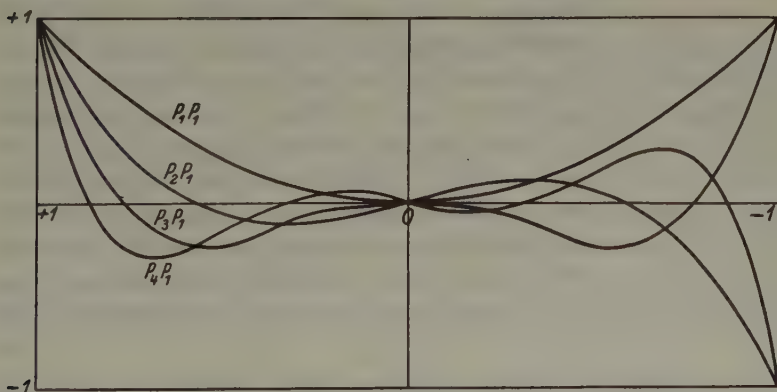


Fig. 1. Die Deformationen der Elektronenwolke im Felde einer Punktladung. Die Kurven bedeuten die von den ersten vier Kugelfunktionen in der Reihenentwicklung des Potentials herrührenden Momente von $z = 1 (\vartheta = 0)$ bis $z = -1 (\vartheta = \pi)$.

Das zweite Glied der Reihenentwicklung gibt mit Hilfe von $P_2 = \frac{3}{2} z^2 - \frac{1}{2}$

$$\int P_2 P_1 \sin \vartheta d\vartheta = \int \left(\frac{3}{2} z^3 - \frac{1}{2} z \right) dz. \quad (8)$$

Die Nullstellen des Integranden sind, abgesehen von $z = 0$, dieselben wie die Nullstellen der zweiten Kugelfunktion, wie das auch in allen folgenden Integralen der Fall sein wird. Also ist hier $z = \pm 1/\sqrt{3}$. Die

ersten Ableitungen verschwinden an keiner der drei Nullstellen. Der daraus folgende Gang der Funktion ist ebenfalls aus Fig. 1 zu ersehen.

Die dritte Kugelfunktion $P_3 = \frac{5}{2}z^3 - \frac{3}{2}z$ verursacht das Glied

$$\int P_3 P_1 \sin \vartheta d\vartheta = \int \left(\frac{5}{2}z^4 - \frac{3}{2}z^2 \right) dz. \quad (9)$$

Außer der doppelten Wurzel $z = 0$ besitzt der Integrand noch zwei Nullstellen $z = \pm \sqrt{\frac{3}{5}}$. Die ersten Ableitungen verschwinden an der Stelle $z = 0$, an den zwei letzteren Nullstellen dagegen nicht.

Im nächsten Gliede der Reihenentwicklung

$$\int P_4 P_1 \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{8} \int (35z^5 - 30z^3 + 3z) dz \quad (10)$$

besitzt der Integrand wieder außer der immer vorhandenen Nullstelle $z = 0$ noch die folgenden vier der vierten Kugelfunktion $P_4 = \frac{1}{8}(35z^4 - 30z^2 + 3)$:

$$z = \pm \sqrt{51,909/70} \text{ und } z = \pm \sqrt{8,091/70}.$$

Die ersten Ableitungen verschwinden an keiner der Nullstellen. Die Methode kann so weiter fortgesetzt werden; außer der immer vorhandenen Nullstelle $z = 0$ treten die Wurzeln der entsprechenden Kugelfunktion als Nullstellen auf.

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, wie die ganze Deformation der Elektronenhülle eines Ions im Felde einer äußeren Punktladung aus den von den verschiedenen Kugelfunktionen herrührenden Gliedern aufgebaut wird. Die Größen der Flächen, die von einem Teil einer Kurve und der Abszisse eingeschlossen werden, sind dem induzierten elektrischen Momente proportional. Das Moment ist positiv oder negativ, je nachdem, ob die Fläche oberhalb oder unterhalb der Abszisse liegt. Daraus ist zu ersehen, daß das von der ersten Kugelfunktion herrührende Glied ein Moment verursacht, welches im ganzen Gebiet dasselbe Vorzeichen hat. Die zwei durch die Stelle $z = 0$ getrennten Teile liefern also den Betrag zu (7)

$$+ \frac{1}{3}, + \frac{1}{3}.$$

Das von der zweiten Kugelfunktion herrührende Glied zerfällt infolge der 3 Nullstellen in vier Teilgebiete, die zum Integral (8) die Beiträge geben:

$$+ \frac{1}{8}, - \frac{1}{24}, + \frac{1}{24}, - \frac{1}{8}.$$

Wie es sein muß, verschwindet die Summe dieser Glieder; da sie aber nicht an demselben Ort entstehen, so setzen sie sich zu zwei Quadrupolmomenten zusammen.

(9) zerfällt infolge der vier Nullstellen, von denen eine doppelt ist, in vier Teilgebiete, und zwar

$$+ \frac{3}{25} \sqrt{\frac{3}{5}}, - \frac{3}{25} \sqrt{\frac{3}{5}}, - \frac{3}{25} \sqrt{\frac{3}{5}}, + \frac{3}{25} \sqrt{\frac{3}{5}},$$

die, da sie alle gleich groß und außerdem die äußeren zwei von gleichem Vorzeichen sind, sich zu einem Oktopolmoment zusammensetzen.

Ähnlich zerfällt das von der vierten Kugelfunktion verursachte Glied (10) infolge der fünf Nullstellen in sechs Teilgebiete, die paarweise gleich groß und von entgegengesetztem Vorzeichen sind usw.

Unsere bisherigen Resultate kann man mathematisch noch einfacher erhalten, wenn man zur Berechnung der höheren Momente in (3) statt z die entsprechenden höheren Potenzen von z einsetzt. Da nach einem bekannten Satze¹⁾ bei den Kugelfunktionen

$$\int_{-1}^{+1} P_n(z) z^m dz \quad (6b)$$

immer verschwindet, wenn $m < n$ ist, so folgt daraus unmittelbar, daß ein Moment n -ter Ordnung in der Reihenentwicklung nur von der n -ten Kugelfunktion an erzeugt wird. Höhere Momente werden dagegen auch von Kugelfunktionen kleinerer Laufzahl verursacht, da ja der Ausdruck (6b) im Falle von $m > n$ nicht immer verschwindet. So verursacht z. B. die erste Kugelfunktion auch ein Oktopolmoment usw. Diese Methode ist weniger anschaulich, ist aber zur numerischen Berechnung der höheren Momente geeigneter.

§ 2. Alle unsere bisherigen Ergebnisse beziehen sich auf eine außerhalb des fraglichen Ions liegende Punktladung. In den verschiedenen Kristallgittern umgeben aber ein Ion mehrere Nachbarn, und wir müssen darum zur Berechnung des hierbei auftretenden induzierten Momentes in (3) statt V die Summe des Potentials der Nachbarn²⁾ einsetzen. Aus l. c. folgt nun, wenn wir die verschiedenen Gittertypen betrachten, in denen binäre Stoffe kristallisieren, daß im Molekülgitter das von der ersten Kugelfunktion herrührende Glied, im Nickelarsenidtyp das von der zweiten, im Zinkblende- und Wurtzittyp das von der dritten und endlich im $NaCl$ - und $CsCl$ -Typ das von der vierten Kugelfunktion herrührende Glied das erste nichtverschwindende Glied in der Reihenentwicklung des Potentials der Nachbarionen ist. In l. c. wurde zwar in einigen Fällen nur das Verschwinden des Quadratintegrals der Potentialfunktion bewiesen, die der Polarisationsenergie proportional ist; daraus folgt aber auch immer das Verschwinden des entsprechenden Gliedes des Potentials.

a) Im Molekülgitter wird also, da in diesem Typ immer ein Nachbarion die Hauptrolle spielt, die Polarisation eines Ions ganz nach der

1) Z. B. Courant, R., u. Hilbert, D., Methoden der mathematischen Physik. Bd. I. II. Aufl. Berlin. J. Springer. 1931. S. 71.

2) Neugebauer, Th., Z. Physik 95 (1935) 717. Im folgenden als l. c. zitiert.

im Falle von einer Punktladung besprochenen Weise aufgebaut. Ein charakteristisches, hierher gehörendes Beispiel sind die Halogensäuren. In Schichtengittern können auch analoge Verhältnisse auftreten; bei binären Stoffen fehlt aber ein typisches Beispiel, da wir hier unter Schichtengitter nur solche Gitter verstehen wollen, in denen einige Schichten entgegengesetzten Vorzeichens einen stärker zusammenhängenden Komplex bilden. Bei ternären Stoffen ist diesbezüglich ein bekanntes Beispiel das CdJ_2 .

b) Im $NiAs$ -Typ umgeben die Nachbarionen entgegengesetzten Vorzeichens ein Ion in der Weise, daß sie sich an den Eckpunkten eines dreiseitigen Prismas befinden. Die geometrische Achse desselben wählen wir als Achse unseres Polarkoordinatensystems und bezeichnen die Richtung einer vom Mittelpunkt des fraglichen Ions ausgehenden Geraden mit (ϑ, φ) . Mit Hilfe des Seitencosinussatzes erhalten wir dann für die Cosinus der Winkel, welche die Verbindungsgeraden der einzelnen Nachbarionen mit dem Zentralion und die Gerade (ϑ, φ) miteinander einschließen, der Reihe nach für die oberen Nachbarn:

$$\begin{aligned}\cos \alpha_1 &= \cos \beta \cos \vartheta + \sin \beta \sin \vartheta \cos \varphi, \\ \cos \alpha_2 &= \cos \beta \cos \vartheta + \sin \beta \sin \vartheta (120^\circ - \varphi), \\ \cos \alpha_3 &= \cos \beta \cos \vartheta + \sin \beta \sin \vartheta \cos (240^\circ - \varphi),\end{aligned}\quad (11)$$

wobei β den Winkel bedeutet, den die fraglichen Verbindungsgeraden mit der geometrischen Achse des Prismas einschließen. Dieselben Ausdrücke wie (11) erhalten wir, nur in anderer Reihenfolge und mit entgegengesetztem Vorzeichen, für die unteren drei Nachbarn. Daraus folgt:

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^6 P_2(\cos \alpha_i) &= 3 \left\{ 3 \cos^2 \beta \cos^2 \vartheta + \frac{3}{2} \sin^2 \beta \sin^2 \vartheta \right\} - 3 \\ &= 3 \left(3 \cos^2 \beta - \frac{3}{2} \sin^2 \beta \right) z^2 - (3 - \frac{3}{2} \sin^2 \beta).\end{aligned}\quad (12)$$

Statt P_2 müssen wir jetzt $\sum P_2(\cos \alpha_i)$ in unser Integral (8) oder (6b) einsetzen. (12) ist aber ganz von demselben Typ, wie $P_2(z)$; nur die numerischen Koeffizienten der einzelnen Glieder sind verschieden. Da aber bei den im $NiAs$ -Typ kristallisierenden Verbindungen die Anordnung der Bausteine von einer hexagonalen Kugelpackung nicht sehr verschieden ist und im letzteren Falle $\tan \beta = 1/\sqrt{2}$ sein müßte, so werden die erwähnten Koeffizienten nur ihrer Größe, nicht aber ihrem Vorzeichen nach von (8) verschieden sein. Also entstehen auch hier vier induzierte Dipole, die sich zu zwei Quadrupolmomenten zusammensetzen, nur deren Größe ist von den aus (8) berechneten verschieden. Befindet sich das fragliche Ion nicht ganz im geometrischen Mittelpunkt des Prismas, so wird die Summe der von der ersten Kugelfunktion herrührenden Glieder nicht

ganz verschwinden und demzufolge auch ein kleines induziertes Dipolmoment auftreten.

c) Im Zinkblende- und Wurtzittyp ist jedes Ion von seinen vier Nachbarn entgegengesetzten Vorzeichens tetraedrisch umgeben. Zur Berechnung der Summe der von der dritten Kugelfunktion herrührenden Glieder führen wir wieder ein Polarkoordinatensystem ein, indem wir die Verbindungsgerade des Zentralions mit einem Nachbarn als Achse wählen. Die Richtungscosinus der Winkel, die eine Gerade, welche die Winkelkoordinaten ϑ , φ besitzt, mit den vier Verbindungsgeraden des Zentralions mit dem Nachbarn einschließt, lauten nach l. c.

$$\begin{aligned}\cos \alpha_1 &= \cos \vartheta, \\ \cos \alpha_2 &= -[\cos \beta \cos \vartheta + \sin \beta \sin \vartheta \cos \varphi], \\ \cos \alpha_3 &= -[\cos \beta \cos \vartheta + \sin \beta \sin \vartheta \cos(120^\circ - \varphi)], \\ \cos \alpha_4 &= -[\cos \beta \cos \vartheta + \sin \beta \sin \vartheta \cos(240^\circ - \varphi)],\end{aligned}\quad (13)$$

wo $\beta = 180^\circ - \alpha$

ist und α den Tetraederwinkel bedeutet. Daraus folgt:

$$\beta = 70^\circ 32' \quad \text{und} \quad \cos \beta = \frac{1}{3}.$$

Mit Hilfe von (13) erhalten wir nach langwierigen, aber elementaren Rechnungen:

$$\sum_{i=1}^4 P_3(\cos \alpha_i) = \frac{5}{2} \sum_{i=1}^4 \cos^3 \alpha_i - \frac{3}{2} \sum_{i=1}^4 \cos \alpha_i = \frac{20}{9} P_3(\cos \vartheta). \quad (14)$$

Zu (14) würden noch weitere Glieder hinzukommen, und zwar

$$\frac{5}{2} \sin^3 \vartheta \sin^3 \beta \{\cos^3 \varphi + \cos^3(120^\circ - \varphi) + \cos^3(240^\circ - \varphi)\};$$

doch da diese bei Integration nach $d\varphi$ von 0 bis 2π verschwinden, sind sie für unser Resultat bedeutungslos und können weggelassen werden.

Also erhalten wir für die in Richtung einer Verbindungsgeraden induzierten Momente dasselbe Resultat wie bei der Besprechung der Formel (9) oder (6b); nur sind hier noch alle vier auftretenden Momente mit $20/9$ multipliziert. Im Zinkblende- und Wurtzittyp setzen sich also die von der ersten in der Reihenentwicklung nicht verschwindenden Kugelfunktion herrührenden Momente zu einem Oktopolmoment zusammen.

Bei den im Wurtzittyp kristallisierenden binären Verbindungen sind die Tetraeder jedoch nur angenähert symmetrisch. Das hat zur Folge, daß in der Reihenentwicklung des Potentials der Nachbarionen auch die von der ersten und zweiten Kugelfunktion herrührenden Glieder mit kleinen numerischen Faktoren auftreten.

d) Im *NaCl*- und *CsCl*-Typ rührt das erste nichtverschwindende Glied in der Reihenentwicklung des Potentials der Nachbarionen von

der vierten Kugelfunktion her. Im *NaCl*-Typ wählen wir als Achse unseres Polarkoordinatensystems eine Gerade, die parallel zu einer Würfelkante durch das fragliche Zentralion geht. Für die Richtungs-cosinus der Winkel, welche eine Gerade, die die Winkelkoordinaten ϑ, φ besitzt, mit den Verbindungsgeraden des Zentralions und den Nachbarn einschließt, erhalten wir

$$\begin{aligned}\cos \alpha_1 &= \cos \vartheta \\ \cos \alpha_2 &= \sin \vartheta \cos \varphi \\ \cos \alpha_3 &= \sin \vartheta \sin \varphi\end{aligned}\quad (15)$$

und drei gleiche Ausdrücke mit entgegengesetztem Vorzeichen für die anderen drei Nachbarn. Daraus folgt nach elementaren Rechnungen:

$$\begin{aligned}\int_0^{2\pi} \sum_{i=1}^6 P_4(\cos \alpha_i) d\varphi &= \frac{1}{8} \int (35 \sum_{i=1}^6 \cos^4 \alpha_i - 30 \sum_{i=1}^6 \cos^2 \alpha_i + 18) d\varphi \\ &= \frac{7}{2} 2\pi P_4(\cos \vartheta).\end{aligned}\quad (16)$$

Wenn wir jetzt die in der Richtung der Achse unseres Koordinatensystems induzierten Momente berechnen, so erhalten wir (wieder abgesehen von einem numerischen Faktor) dieselben Resultate wie bei der Besprechung des Integrals (10). Analoge Verhältnisse würden wir auch im *CsCl*-Typ finden; doch wollen wir nicht mehr darauf eingehen, weil aus den entsprechenden Rechnungen sich nichts wesentlich Neues ergeben würde.

§ 3. Mit Hilfe von (2) und (3) können wir jetzt die in den verschiedenen Typen auftretenden Momente berechnen, wenn die Elektronenverteilung der fraglichen Ionen bekannt ist. Die Integration nach $d\varphi$ hat einzig zur Folge, daß jedes Glied mit 2π multipliziert wird; aus der Integration nach dr folgt dagegen infolge von (3) und (4), daß die von den nacheinander folgenden Kugelfunktionen verursachten Glieder mit Faktoren multipliziert werden, deren Größe mit zunehmender Laufzahl der Kugelfunktionen schnell abnimmt; darum kann man in Fig. 1 nur die zur gleichen Kugelfunktion gehörenden Flächeninhalte miteinander vergleichen. Um die in den verschiedenen Typen auftretenden höheren Momente berechnen zu können, ist es am einfachsten, die hier berechneten Summen mit der entsprechenden Potenz von z nach Analogie von (6a) zu multiplizieren und dann, noch multipliziert mit der elektrischen Dichte, nach den Polarkoordinaten zu integrieren. So erhalten wir für das Moment n -ter Ordnung

$$\mu(n) = \frac{2 \int_{-1}^{+1} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \sum_{i=1}^m P_n(\cos \alpha_i) z^n dz d\varphi \cdot f(r) r^2 dr}{h\nu}, \quad (17)$$

wo m die Zahl der Nachbarn bedeutet.

Doch muß man unser Resultat noch aus zwei verschiedenen Gründen korrigieren. Erstens können wir die Nachbarn nicht als Punktladungen betrachten, weil die Elektronenwolken der Ionen sich überdecken und darum Teile derselben einer erhöhten effektiven Kernladung ausgesetzt sind und demzufolge noch stärker deformiert sein werden¹⁾. Zweitens wird besonders in den Typen niedriger Symmetrie wegen der auftretenden sehr großen Ionendeformation (1) nicht mehr streng richtig sein. Vielmehr ist es nur das erste Glied einer Reihe, von der die weiteren Glieder bei großer Deformation auch von Bedeutung sein können. Bekannterweise kann z. B. im *NiAs*-Typ von einem salzartigen Ionencharakter keine Rede mehr sein. Unsere Rechnung erklärt aber gerade, daß wegen der großen Ionendeformation die Zugehörigkeit eines Teiles der Elektronenwolke zum sehr stark deformierbaren negativen Ion verloren geht. Im *NaCl*- und *CsCl*-Typ dagegen, wo infolge der hohen Kristallsymmetrie nur die von der vierten Kugelfunktion herrührenden Glieder übrigbleiben, sind die meisten Stoffe salzartig. So alle Alkalihalogenide, dann die im *NaCl*-Typ kristallisierenden Oxyde; metallisch sind nur die Sulfide, die ein sehr großes und stark deformierbares Anion besitzen, das von der zweifachen Ladung des Kations stark deformiert wird. Im Zinkblende- und Wurtzittyp sind die Kristalle teilweise salzartig und teilweise metallisch, und zwar nimmt der metallische Charakter mit Zunahme der Wertigkeit der Ionen ebenfalls zu. In Molekülgittern wird endlich infolge des im Anion induzierten Dipolmomentes, das von keinem Moment entgegengesetzten Vorzeichens kompensiert wird, die elektrostatische Bindung zwischen Anion und Kation so stark, daß diese auch beim Verdampfen des Kristalls ein zusammenhängendes Molekül bilden. Endlich sei noch erwähnt, daß man auch aus der Berechnung der Polarisationsenergie in den verschiedenen Typen nach l. c. analoge Schlüsse ziehen kann.

Der Széchenyi-Gesellschaft bin ich für die Unterstützung meiner Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

1) Neugebauer, Th., Z. Physik **90** (1934) 693; **94** (1935) 655 u. Math. u. Naturwiss. Anzeiger der ung. Akademie der Wissenschaften **54** (1936) 337.

Budapest, Institut f. theoret. Physik d. Universität, April 1936.

Eingegangen den 11. Mai 1936.

Das Verhalten der Modifikationen des Ammoniumnitrats im Dreistoffsystem: Ammoniumnitrat – Harnstoff – Resorcin.

Von Konstanty Hrynakowski und Marja Szymt in Poznań (Polen).

Die individuelle Existenz der einzelnen Modifikationen von polymorphen Substanzen in Systemen mehrerer Komponenten ist ein Problem von grundsätzlicher Bedeutung, da es eine bewiesene Tatsache ist, daß die Umwandlung der einzelnen Modifikationen ineinander vom Medium abhängig ist. Ein klassisches Beispiel dafür ist z. B. die von Wallerant beobachtete Änderung der Umwandlungstemperatur der tetragonalen Modifikation von Ammoniumnitrat (norm. 32°) durch Zufügung einer kleinen Menge von KNO_3 zu dem Schmelzflusse¹⁾.

Über die eigentlichen Ursachen dieser Erscheinung kann noch nichts Bestimmtes gesagt werden; mit viel Wahrscheinlichkeit besteht hier eine Abhängigkeit von den Wärmeeffekten bei den Umwandlungen, vom Temperaturbereich der Existenz der einzelnen Modifikationen, sowie von der Art des Kristallgitters und zwar von den Unterschieden des Symmetriegrades der Modifikationen.

Bei unseren Untersuchungen bemerkten wir ziemlich häufig das Auftreten einer Hemmung des Umwandlungsprozesses, durch die Gegenwart einer anderen Substanz verursacht. Diese Erscheinung ist z. B. bei der Kristallisation der Modifikationen von Salol gut bekannt. In diesem Falle besteht zweifellos eine Abhängigkeit des Hemmungsprozesses vom Kristallgitter des »Bremsers«.

Wir benutzten zu unseren Untersuchungen Ammoniumnitrat, das bekanntlich in vier Modifikationen auftritt, deren Existenz an bestimmte Temperaturintervalle gebunden ist.

Aus der flüssigen Schmelze kristallisiert eine reguläre Modifikation, die sich bei 124° in eine tetragonale umwandelt. Bei 83° wandelt sich diese in eine dritte Modifikation um.

Man hielt diese Modifikation für monoklin; die refraktometrischen Untersuchungen von Phipps und Reedy ergaben jedoch rhombische Symmetrie²⁾.

Die dritte Modifikation ist bis 32° stabil, dann erfolgt die Umwandlung in eine vierte rhombische Modifikation.

Der Übergang der einzelnen Modifikationen ineinander ist mit einem verhältnismäßig bedeutenden thermischen Effekt verbunden,

1) Groth, P., Chem. Krystallographie 2 (1908) 66.

2) Phipps, H. E., Reedy, J. H., J. phys. Chem. 40 (1936) 89—99.

daher läßt sich ihr Existenzbereich durch Aufnahmen der Erstarrungskurven von geschmolzenem Ammoniumnitrat sehr gut verfolgen.

Wir werden die vier Modifikationen mit $\alpha_{164^{\circ}}$, $\beta_{124^{\circ}}$, $\gamma_{83^{\circ}}$, $\delta_{32^{\circ}}$ bezeichnen, wobei der Index der Temperatur entspricht, bei der die Modifikation entsteht.

In der vorliegenden Arbeit besprechen wir die Ergebnisse von Untersuchungen des Kristallisationsdiagrammes eines Dreistoffsystems: Ammoniumnitrat—Harnstoff—Resorcin. Die Komponenten weisen vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustande auf.

Es sei erwähnt, daß es nur wenige organische Verbindungen gibt, deren Schmelzen sich mit flüssigem Ammoniumnitrat mischen. Bei unseren Untersuchungen an Salizylsäure, Salol, Benzoesäure, Phenazetin, Naphthalin, Naphthol, Urethan u. a. mit Nitrat erhielten wir nach dem Schmelzen zwei nicht mischbare flüssige Schichten.

Bei der Bearbeitung unseres Dreistoffsystems handelte es sich darum, festzustellen, welchen Einfluß die beiden anderen Komponenten auf die Umwandlungspunkte des Ammoniumnitrats ausüben.

Experimenteller Teil.

Zu den Untersuchungen wurde die thermische Analyse angewandt, die im Luftthermostaten ausgeführt wurde¹⁾. Die Reinheit der zu den Untersuchungen benutzten Substanzen wurde durch Ermittlung ihrer Schmelzpunkte geprüft.

Wir erhielten bei:

Ammoniumnitrat NH_4NO_3	den Schmelzpunkt	164,0°
Harnstoff $CO(NH_2)_2$	»	132,2°
Resorcin $C_6H_4(OH)_2$	»	111,0°

Die Genauigkeit der Temperaturmessungen betrug $\pm 0,2^\circ$.

Fig. 1 stellt das Konzentrationsdreieck des untersuchten Dreistoffsystems dar, mit den eingezeichneten charakteristischen Punkten des Zweistoffsystems.

Im Zweistoffsystem Ammoniumnitrat—Harnstoff

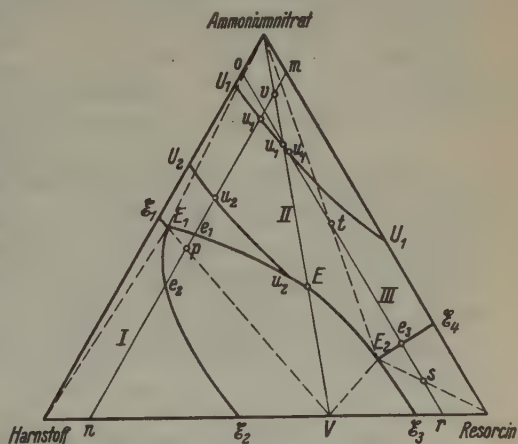


Fig. 1.

4) Hrynakowski, K., Z. physik. Chem. (A) 171 (1934) 99-118.

tritt nach W. J. Howell¹⁾ ein Eutektikum E_1 der Konzentration 47,0 Gew.-% Harnstoff mit dem Schmelzpunkt $44,67^\circ$ auf, was wir bestätigt fanden. Außerdem enthält die Kristallisationskurve des Ammoniumnitrats einen Knick bei 124° , er entspricht der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$, welche in diesem binären System bei 13 Gew.-% Harnstoff (U_1 Fig. 1) auftritt. Ferner gelang es uns, einen zweiten Umwandlungspunkt (U_2) bei der Konzentration 32 Gew.-% Harnstoff und $83,0^\circ$ zu erfassen.

Das Zweistoffsystem Ammoniumnitrat—Resorcin weist ein Eutektikum mit 24,0 Gew.-% Nitrat und $97,3^\circ$ auf, dem Umwandlungspunkt U_1 bei 124° entspricht hier die Zusammensetzung 50 Gew.-% Nitrat²⁾.

Im Zweistoffsystem Harnstoff—Resorcin tritt eine Verbindung im

Verhältnis 1 Mol Harnstoff : 1 Mol Resorcin auf. Das System enthält zwei Eutektika: eines bei 45,2 Gew.-% Resorcin mit $87,0^\circ$, das zweite bei 85,2 Gew.-% mit $85,0^\circ$).

Um das Dreistoffsystem möglichst genau zu bestimmen, legten wir durch das Konzentrationsdreieck eine Reihe von Schnitten, deren Kristallisationsdiagramme wir bearbeiteten.

Wir werden den Kristallisationsgang im Dreistoffsystem an Hand von drei Schnitt diagrammen (Fig. 1) besprechen.

Fig. 2 stellt das Diagramm eines Schnittes (I. in Fig. 1) mit const. 10 Gew.-% Resorcin dar; es wurde auf Grund der Tabelle I aufgestellt.

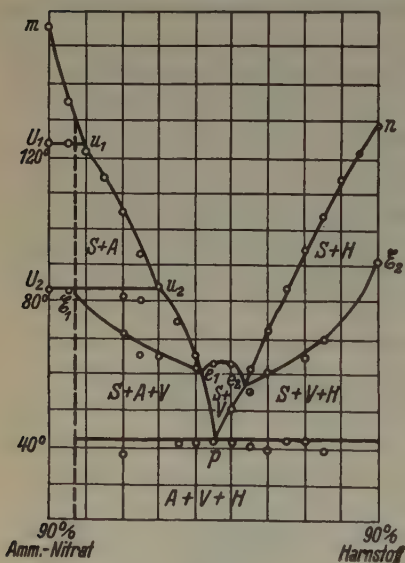


Fig. 2.

Die Kurve der primären Kristallisation von Ammoniumnitrat (bis Punkt e_1 mit 42,0, Gew.-% Harnstoff und $61,8^\circ$) weist zwei Knicke auf, durch die Umwandlungspunkte des Ammoniumnitrats verursacht. Punkt u_1 bei $123,5^\circ$ entspricht 9,5 Gew.-% Harnstoff. Aus den Schmelzen erfolgt bei den ersten Knickpunkten in den Zeitabkühlungskurven die Ausscheidung der Modifikation α , die sich dann bei etwa $123,5^\circ$ in β umwandelt.

1) Howell, W. J., J. chem. Soc. London 181 (1929) 910. 2) l. c.

3) Hrynakowski, K., u. Adamanis, F., Roczn. Chem. 14 (1934) 190.

Tabelle I¹⁾.

Gew. % Harnstoff	Gew. % Ammonium- nitrat	Temperaturen d.				
		Beginnes d. Krist.	I. Umwand- lung	II. Um- wandlung	binären eutekt. Kristallisation	ternären Kristallisation
—	90	156,0°	123,5°	83,0°	—	—
5	85	135,8	123,0	82,0	—	—
10	80	122,0	—	—	—	—
15	75	114,5	—	—	—	—
20	70	105,0	—	84,0	74,6	38,0
25	65	93,2	—	80,0	66,2	—
30	60	84,0	—	—	65,0	—
35	55	74,5	—	—	—	41,0
40	50	66,0	—	—	62,0	42,3
45	45	63,2	—	—	—	41,8
50	40	63,3	—	—	50,3	42,2
55	35	61,5	—	—	56,2	40,4
60	30	73,0	—	—	60,5	39,8
65	25	83,5	—	—	—	42,3
70	20	94,0	—	—	65,0	42,0
75	15	104,2	—	—	70,0	39,5
80	10	114,3	—	—	—	—
85	5	121,8	—	—	—	—
90	—	128,0	—	—	91,0	—

Die Umwandlung der beiden Modifikationen ineinander ist mit einem bedeutenden thermischen Effekt verbunden, wodurch in den Abkühlungskurven der Schmelzen ein längeres Anhalten der Temperatur verursacht wurde.

Die Kurve der primären Kristallisation bis u_1 ist etwas durchgebogen, da in diesen Schmelzen stets teilweise Zersetzung des Ammoniumnitrats stattfindet ($NH_3 \uparrow$).

Die Kurve fällt weiter nach Punkt u_2 (31 Gew.% Harnstoff und 82,0°), bei dessen Temperatur in Berührung mit den Schmelzen die Umwandlung der Modifikation β in γ erfolgt.

Von u_2 fällt die Kurve nach e_1 (41,5 Gew.% Harnstoff und 62,0°). Im Punkt e_1 erfolgt die eutektische Kristallisation von Ammoniumnitrat und der Verbindung V (Resorcin—Harnstoff). Längs e_1e_2 kristallisiert diese Verbindung primär. Punkt e_2 entspricht 54,0 Gew.% Harnstoff und 57,5°. Längs e_2n erfolgt primär die Kristallisation von Harnstoff.

Die Haltepunkte der Temperatur bei etwa 123,5° in den Erstarrungskurven bilden eine Gerade, welche die Zusammensetzung der Umwandlungspunkte des Ammoniumnitrats U_1 im Zweistoffsystem mit u_1 im

1) Mitbearbeitet von Herrn Mag. Ryszard Kowalski.

Dreistoffsystem verbindet. Die Gerade der Haltepunkte bei $83,0^\circ$ verbindet ebenfalls die entsprechenden Umwandlungspunkte U_2 und u_2 im Zwei- und Dreistoffsystem.

Die Kurve E_1e_1p verbindet die Temperaturen der binären eutektischen Kristallisation. Längs dieser Kurve kristallisiert die eutektische Mischung Ammoniumnitrat-Verbindung. Punkt p entspricht 46,0 Gew.% Harnstoff, in diesem Punkte erreicht die Kurve die Gerade des ternären Eutektikums. Längs pe_2E_2 erfolgt die Ausscheidung der binären eutektischen Mischung Verbindung — Harnstoff.

Alle Schmelzen dieses Schnittes erstarren bei der ternären eutektischen Temperatur $42,4^\circ$. In einigen Schmelzen mit größerem Nitratgehalt erfaßten wir in den Erstarrungskurven noch Haltepunkte bei der Temperatur $32-29^\circ$, es ließ sich in ihnen die Umwandlung der Modifikation γ des Ammoniumnitrats in δ verfolgen. Bei dieser Umwandlung trat jedoch häufig Unterkühlung auf.

Schnitt II verbindet den Scheitelpunkt »Ammoniumnitrat« mit Punkt »V«, welcher der Verbindung Harnstoff—Resorcin entspricht. Wir haben es hier also eigentlich mit einem Zweistoffsystem zu tun. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II¹⁾.

Gew. % Ammonium- nitrat	Gew. % Verbindung Resorc.—Harnst.	Temperaturen d.		
		Beginnes d. Kristall.	I. Umwandlung	eutekt. Kristallis.
—	100	104,0°	—	—
5	95	100,5	—	—
10	90	98,8	—	80,3
15	85	97,2	—	81,8
20	80	95,0	—	80,5
30	70	86,5	—	79,6
33	67	84,0	—	80,3
35	65	84,3	—	82,6
37	63	89,0	—	79,0
40	60	91,5	—	77,6
50	50	105,0	—	—
60	40	114,3	—	73,4
70	30	121,5	—	—
80	20	129,8	123,0	63,0
85	15	140,0	123,5	58,0
90	10	148,2	123,3	—
95	5	156,0	123,5	—

1) Mitbearbeitet von Herrn Mag. Zbigniew Jaślar.

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus drei Ästen (Fig. 3), die sich in den Punkten u_1 und E schneiden. Punkt E entspricht einer Konzentration von 33,5 Gew. % Ammoniumnitrat und $83,5^\circ$ und ist das Eutektikum des Zweistoffsystems. Punkt u_1 entspricht 77,0 Gew. % Ammoniumnitrat und $123,5^\circ$. Es

ist dies der Umwandlungspunkt der Modifikation α in β des Ammoniumnitrats. Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, neigte die eutektische Mischung stark zu Unterkühlungen.

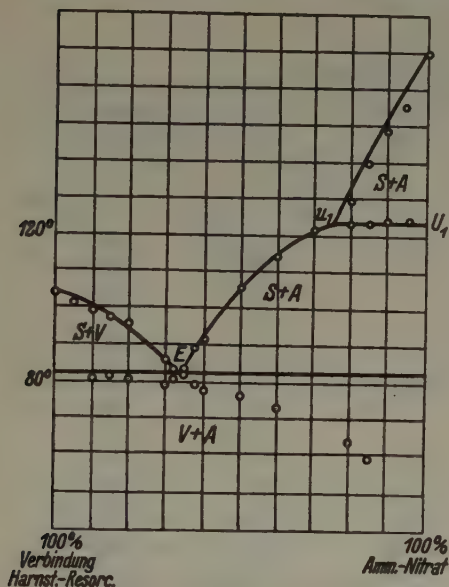


Fig. 3.

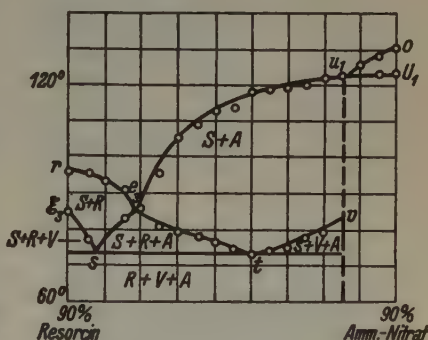


Fig. 4.

Fig. 4 stellt das Kristallisationsdiagramm eines Schnittes mit const. 10 Gew. % Harnstoff dar; es wurde nach Tabelle III hergestellt.

Die Kurve der primären Kristallisation weist einen Umwandlungspunkt u_1 bei $123,5^\circ$ mit 77,5 Gew. % Ammoniumnitrat auf. Außerdem schneiden sich die beiden Kurven der primären Kristallisation in einem Punkte e_3 mit 19 Gew. % Ammoniumnitrat und $84,5^\circ$.

In diesem Punkte erfolgt die Ausscheidung der eutektischen Mischung Resorcin—Ammoniumnitrat.

Die Kurve der sekundären Kristallisation fällt von E_3 nach der eutektischen Geraden hin, die bei $74,2^\circ$ verläuft und schneidet sie im Punkt s mit 8,5 Gew. % Ammoniumnitrat. Längs E_3s erfolgt die Ausscheidung der binären eutektischen Mischung Resorcin-Verbindung. Längs se_3t kristallisiert die eutektische Mischung Ammoniumnitrat—Resorcin, längs tv -Ammoniumnitrat-Verbindung. Von Punkt v (74 Gew. % Ammoniumnitrat und 83°) fällt die Kurve der sekundären Kristallisation — es erfolgt die Ausscheidung der eutektischen Mischung Ammoniumnitrat—

Resorcin. Die Schmelzen mit bis 74 Gew.% Ammoniumnitrat dieses Schnittes erstarren bei der eutektischen Temperatur 74,0°. Die Schmelzen mit mehr als 74 Gew.% Ammoniumnitrat gehören schon dem Teildreieck Ammoniumnitrat-Verbindung-Harnstoff an und erstarren bei einer tieferen Temperatur.

Tabelle III¹⁾.

Gew. % Ammonium- nitrat	Gew. % Resorcin	Temperaturen d.			
		Beginnes d. Krist.	I. Umwand- lung	binären eutekt. Kristallisation	ternären Kristallisation
—	90	96,0	—	85,0	—
5	85	95,6	—	77,2	—
10	80	93,5	—	—	72,5
15	75	91,0	—	83,0	73,0
20	70	86,8	—	—	71,0
25	65	96,0	—	80,5	—
30	60	105,8	—	79,2	73,5
35	55	109,0	—	78,0	74,0
40	50	113,0	—	76,0	73,8
45	45	114,2	—	74,2	—
50	40	118,0	—	—	74,0
55	35	118,2	—	74,2	72,8
60	30	119,5	—	75,3	72,0
65	25	120,0	—	78,0	72,5
70	20	122,5	—	79,8	72,0
75	15	123,0	—	—	—
80	10	126,5	—	—	65,0
85	5	128,6	123,5°	—	52,0
90	—	130,5	123,5	—	—

Die Bearbeitung des Dreistoffsystems ergab, daß die Komponenten zwei eutektische Mischungen bilden; ein Eutektikum der Temperatur 74,0° mit 16 Gew.% Ammoniumnitrat, 18,0 Gew.% Harnstoff und 66,0 Gew.% Resorcin, das zweite Eutektikum der Temperatur 42,5° enthält 2,5 Gew.% Resorcin, 52,0 Gew.% Ammoniumnitrat und 45,5 Gew.% Harnstoff.

Fig. 5 stellt das vollständig bearbeitete Konzentrationsdiagramm des Dreistoffsystems dar, Fig. 6 das Raumdigramm. Die Umwandlungspunkte in den Schnittdiagrammen bilden Kurven, längs derer sich je zwei Modifikationen des Ammoniumnitrats im Gleichgewicht befinden. Das System weist zwei solcher Kurven auf, eine bei 123,5° und eine bei 83,0°, die in die eutektische Kurve mündet.

1) Mitbearbeitet von Herrn Mag. Leon Staśkiewicz.

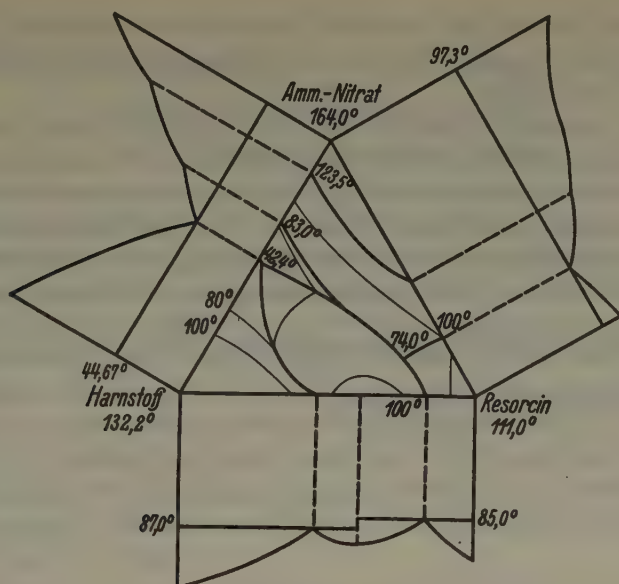


Fig. 5.

Wie aus unseren Untersuchungen hervorgeht, verhalten sich die Modifikationen des Ammoniumnitrats im Dreistoffsystem mit Resorcin und Harnstoff den beiden organischen Komponenten gegenüber vollständig indifferent. Diese bleiben ohne nennenswerten Einfluß auf die Umwandlung. Zwar treten in einigen Schmelzen Unterkühlungen bei der Umwandlung der Modifikationen auf, aber solche Unterkühlungen erhielten wir auch bei der thermischen Analyse von reinem Ammoniumnitrat, woraus wir schließen, daß die Umwandlung der Modifikationen überhaupt Neigung zu Unterkühlung aufweist.

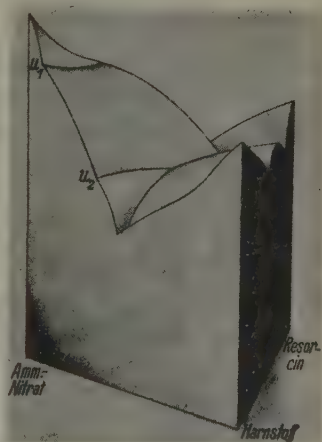


Fig. 6.

Zusammenfassung.

Es wurde das Dreistoffsystem Ammoniumnitrat-Harnstoff-Resorcin nach der Methode der thermischen Analyse untersucht. Die Komponenten mischen sich im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis, und die Unter-

suchungen ergaben, daß die beiden organischen Komponenten auf die Umwandlungen der Modifikationen des Ammoniumnitrats keinen merklichen Einfluß ausüben.

Die Umwandlungspunkte bei $123,5^{\circ}$ und 83° bilden räumliche Kurven in der Fläche der primären Kristallisation von Ammoniumnitrat.

Das System weist zwei ternäre Eutektika auf: eines mit 16,0 Gew.% Ammoniumnitrat, 18,0 Gew.% Harnstoff, 66,0 Gew.% Resorcin und der Temperatur $74,0^{\circ}$, das zweite mit 52,0 Gew.% Ammoniumnitrat, 45,5 Gew.% Harnstoff, 2,5 Gew.% Resorcin und der Temperatur $42,4^{\circ}$.

Poznań, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität.

Eingegangen den 9. März 1936.

Röntgenographische Untersuchung des Aluminium-12-borids AlB_{12} ¹⁾.

Von St. v. Náray-Szabó in Szeged (Ungarn).

Das seit langem bekannte »kristallisierte Bor« besteht aus mehreren Kristallarten und zwar hauptsächlich aus sehr harten, hellbraunen oder dunkleren, selten honiggelben Bipyramiden neben wenigen, unregelmäßig sechseitigen, »graphitförmigen« Blättchen. Solche Kristalle wurden schon von St. Claire Deville und Wöhler²⁾ dargestellt, welche einen Kohlenstoffgehalt bemerkten. Indem sie keine konstanten Gewichtsverhältnisse erreichen konnten, dachten sie an eine Isomorphie, welche zwischen Bor, Aluminium und Kohlenstoff bestehen sollte. Hampe³⁾ und Biltz⁴⁾ haben durch sehr gründliche Arbeiten gezeigt, daß das sog. »kristallisierte Bor« aus definierten Verbindungen besteht. Nach den genannten Verfassern und Wöhler⁵⁾ sollen die folgenden Verbindungen darin vorkommen:

1. AlB_2 , dünne, bronzefarbene, hexagonale Blättchen. Die Kristallstruktur dieser Verbindung wurde neuerdings von Hoffmann und Jäniche⁶⁾ bestimmt, wodurch auch die angegebene Formel bestätigt wird.

2. AlB_{12} , »graphitförmiges Bor«, besteht aus dünnen, hämatitähnlichen Blättchen, welche in sehr dünner Schicht und starkem Licht weinrot durchscheinend sind. Ihr Umriß ist unregelmäßig sechseitig, ihre Kristallform nach Grodeck³⁾ monoklin, nach Wülfing⁴⁾ rhombisch. Spez. Gewicht nach Biltz 2,5345.

3. $C_2Al_3B_{48}$ oder $C_2Al_3B_{44}$, »diamantförmiges Bor«, honiggelbe oder gelbbraune, tetragonale Kriställchen. Spez. Gewicht nach Biltz 2,590.

Da die Angaben der genannten Autoren in vieler Hinsicht einer Ergänzung bedürfen, habe ich die Frage mit Hilfe von Röntgendiagrammen näher untersucht.

»Kristallisiertes Bor« kann man im Handel erhalten; ich habe Präparate von Merck und Schuchardt untersucht. Letzteres Präparat besteht aber aus derart winzigen Kriställchen (0,1—0,2 mm), daß die

1) Vorläufige Mitteilung: Naturwiss. 24 (1936) 77.

2) Poggendorfs Ann. 100 (1857) 635.

3) Liebigs Ann. Chem. 188 (1876) 85.

4) Ber. 41 (1908) 2634; 43 (1910) 297.

5) Liebigs Ann. Chem. 141 (1867) 268.

6) Naturwiss. 23 (1935) 851.

röntgenographische Untersuchung sehr erschwert ist. Herr Prof. Biltz hatte die große Freundlichkeit, mir Material aus seinen eigenen Präparaten zu überlassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke. Leider waren diese winzigen Kriställchen mit den zur Verfügung stehenden Mitteln zu röntgenographischen Untersuchungen nicht geeignet. Ihre Kristallformen sind mit den unten beschriebenen vollständig identisch.

Die Untersuchungen wurden also an Präparaten von Merck ausgeführt. Dieses Material besteht aus kleinen Kriställchen, deren Abmessungen meistens unter 1 mm bleiben. Dem unbewaffneten Auge erscheinen die Kristallflächen dunkelgrau, halbmimetisch glänzend. Unter dem Mikroskop sieht man bei schwacher Vergrößerung, daß die meisten Kristalle harzbraun durchscheinend sind; diese gehören zur tetragonalen »diamantförmigen« Varietät. Es gibt aber honiggelbe, andererseits auch rotbraune und fast schwarze Exemplare. Die Färbung ist nicht einmal im einzelnen Kristall gleichförmig. — Alle die erwähnten Kristalle sind bipyramidal oder in der Richtung der tetragonalen Achse verlängert.

Außerdem findet man in viel geringerer Zahl auch ausgesprochen tafelige schwarze Kristalle mit Hämatitglanz, welche an dünneren Stellen in sehr starkem Licht weinrot durchscheinend sind. Diese gehören zur »graphitförmigen« Varietät. — Farblose Kristalle kommen nur in ganz untergeordneter Menge vor, diese sind aber Korundkristalle (s. unten).

Etwa 6 g »kristallisiertes Bor« wurde mit Bromoform (spez. Gew. 2,90) fraktioniert. Ein kleiner Teil des Materials, dessen durchschnittliche Dichte bei 20° 2,614 betrug, sank in Bromoform zum Boden. Mittels eines Binokularmikroskops wurde dieser Anteil näher untersucht. Man findet darin eine Anzahl tombakfarbene, hexagonale Blättchen, es wurden 0,0034 g zusammengesammelt. Sie sind undurchscheinend und bestehen aus AlB_2 (spez. Gew. 3,16). Der größere Teil besteht aus stark lichtbrechenden, farblosen Kristallen, unter welchen man Rhomboeder beobachten kann. Sie ritzen Glas und bestehen aus Korund (spez. Gew. 4,00); es wurden 0,0380 g gesammelt. Außerdem gibt es einige amorphe Teilchen.

Durch Verdünnung des Bromoforms mit Alkohol wurde die zurückgebliebene Hauptmasse in Fraktionen zerlegt, welche jetzt schon viel geringere Dichtenunterschiede aufweisen. Die Dichten dieser Fraktionen bewegten sich zwischen 2,49 und 2,59. Nun wurden die Fraktionen unter dem Binokularmikroskop sehr gründlich einzeln durchgesucht und die noch vorhandenen Fremdstoffteilchen herausgelesen. Endlich wurden die folgenden Fraktionen erhalten:

1. Spez. Gew. (nach der Schwebemethode)	2,49 bei 20°, 0,367 g
2. » » » » » »	2,50—2,55 1,451 g
3. » » » » » »	2,56 1,569 g
4. » » » » » »	2,561 2,714 g.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß die einzelnen Kristalle oft noch Verwachsungen der »diamantförmigen« und »graphitförmigen« Varietäten zeigen. Nun wurden diese verwachsenen Kristalle vollständig herausgelesen und die Dichte der reinen »diamantförmigen« Kristalle mit Hilfe des Pyknometers bestimmt. Sie beträgt bei 20° 2,5807. — Von den »graphitförmigen« Kristallen konnte nur eine kleinere Menge gesammelt werden, welche zur pyknometrischen Bestimmung nicht genügte. Die Dichte wurde mittels der Schwebemethode bestimmt und ergab sich zu 2,572 bei 20°.

Unter den »diamantförmigen« Kristallen kann man die meisten von Qu. Sella¹⁾ und von Sartorius v. Waltershausen²⁾ beschriebenen und gezeichneten Formen auffinden. An den meisten ist die Bipyramide vorherrschend. Einige Exemplare sind nadelartige Prismen mit pyramidalen Endflächen, 1,5—2 mm lang und 0,3—0,4 mm dick. Es gibt auch Kristalle, an welchen die Bipyramiden und die Prismen etwa gleich entwickelt sind. An einigen Nadeln (I—III) und an einem gedrängteren Kristall konnten goniometrische Messungen gemacht werden. Wegen mangelhafter Ausbildung der Flächen ist die Genauigkeit der Messungen nicht sehr hoch, der mittlere Fehler beträgt 10—15'.

Tabelle I.

Flächen	Krist. I.	Krist. II.	Krist. III.	Krist. IV.	Messung von Sartorius v. W.
100/110	44° 59 ± 15'	45° 0 ± 16'	44° 59 ± 12'	45° 07 ± 8'	45°
100/110	90 09 ± 12'	90 12 ± 12'	90 0 ± 14'	—	90°
111/100	—	—	—	63 20 ± 10	63 30'
111/110	—	—	—	50 20 ± 10	50 37
221/110	—	—	—	30 50 ± 15	31 33

Aus diesen Messungen kann man zwar nicht mit Gewißheit entscheiden, ob hier tetragonale oder nur pseudotetragonale Symmetrie vorliegt, doch ist die Übereinstimmung mit den an viel größerem Material gemachten Messungen von Sartorius befriedigend. Übrigens ist das Achsenverhältnis bei den Kristallen von Sartorius von Kristall zu Kristall ver-

1) Poggendorfs Ann. 100 (1851) 635.

2) Abh. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 7 (1857) 297.

schieden. Das ist ein Verhalten, welches für Mischkristalle als typisch zu bezeichnen ist, vollständig im Einklang mit den Unterschieden in der Farbe. Leider kann man das nicht analytisch untersuchen, da die einzelnen Kristalle nicht zu einer Analyse ausreichen. Kristallographisch kann man aber den Zusammenhang schön verfolgen, wie dies aus den Daten von Sartorius zu ersehen ist:

Tabelle II.

Farbe d. Krist.	Achsenverhältnis c/a
Schwarz	0,5772
Dunkelbraun	5761
Hyazinthbraun	5758
Gelb	5754
Hellbraun, hyazinthrot	5742

Ich habe versucht, die wahre Symmetrie mittels optischer Untersuchung und Laueaufnahmen zu bestimmen.

Im Polarisationsmikroskop bemerkt man, daß die Kristalle pleochroitisch sind. Wegen der außerordentlichen Härte der Kristalle ist die Anfertigung von Parallelschliffen trotz mannigfaltiger Versuche nicht gelungen. So mußte ich mich auf die gegebenen Kristalle beschränken. Die gelbbraunen »diamantartigen« Exemplare zeigen im parallelen polaren Licht gerade Auslöschung in der Prismenzone. Die Auslöschungsrichtungen sind parallel bzw. rechtwinklig zur tetragonalen Achse. Leider kann man in Richtung der tetragonalen Achse keine Untersuchung machen, da die Basisfläche nie erscheint.

Die »graphitförmigen« Blättchen haben meist einen unregelmäßig sechseckigen Umriß; die Winkel betragen 120° (gemessen durch Drehung des Objektisches). Parallel mit der Mittellinie des einen Winkels zeigt sich oft eine Streifung. Bei stärkerer Vergrößerung sieht man, daß Verwachsungen von Säulen vorliegen. Einzelne dünnere Blättchen konnten in starkem Sonnenlicht untersucht werden. Die tief weinrot erscheinenden Blättchen zeigen im parallelen polarisierten Licht ebenfalls eine gerade Auslöschung; die Hauptauslöschungsrichtungen sind parallel bzw. rechtwinklig auf die oben beschriebene Streifung.

In konvergentem polarisierten Licht konnten leider keine Achsenbilder untersucht werden, obwohl dies für die Entscheidung der Symmetrie sehr wichtig gewesen wäre. Statt eines Achsenbildes sieht man nur verschwommenes Licht, welches bei der Drehung des Objektisches aufhellt bzw. verdunkelt. Die Kristalle selbst waren also statt eines Schliffes nicht brauchbar.

Aus der optischen Untersuchung sieht man einzig, daß die Kristalle weder regulär noch triklin sein können. Das hexagonale bzw. trigonale System wird durch die Kristallformen ausgeschlossen, es bleiben also zunächst das tetragonale, rhombische und monokline System übrig.

Nun wurde eine Anzahl Laueaufnahmen von den »diamantförmigen« Kristallen hergestellt. Die genaue Orientierung der kleinen und nicht sehr gut ausgebildeten Kristalle ist sehr schwierig; ohne eine solche wird aber die wahre Symmetrie nicht ersichtlich. — Rechtwinklig auf die (100)-Fläche erhielt ich ein Diagramm, welches zwei aufeinander senkrechte Symmetrieebenen zeigt; somit fällt das monokline System weg. In der Richtung der tetragonalen Achse konnte aber keine richtige Einstellung erzielt werden.

Unter den Zeichnungen von Sartorius sieht man mehrere solche, auf denen das tetragonale Bisphenoid erscheint. Meine Kristalle zeigten (224) immer hemiedrisch.

Die weitere Prüfung der »diamantförmigen« Kristalle geschah durch Schwenkaufnahmen. Zunächst wurden die Kristalle um die tetragonale Achse zwischen $0-30^\circ$, $30-60^\circ$ und $60-90^\circ$ oszilliert (Anfangsstellung parallel mit (100)). Aus dem Mittelwert von vier Aufnahmen ergab sich die Identität in der Nadelachse (tetragonale Achse) zu $c = 10,18 \text{ \AA}$. — Nun wurden die nadelartigen, achtseitigen Prismen um die Normalen der Prismenflächen oszilliert. Die Nadelachse war also jetzt senkrecht auf der Drehachse und der Kristall konnte auch um sie eingestellt werden. Senkrecht auf die Flächen (110) und (100) ergaben sich nun die Identitäten abwechselnd zu 12,55 bzw. 17,61 \AA (beide Werte sind aus je 4 Aufnahmen gemittelt). Die Identitäten in der Richtung der kristallographischen Achsen a_1 und a_2 sind innerhalb der Versuchsfehler (etwa 0,3%) gleich, ebenso in den Richtungen $[110]$ und $[1\bar{1}0]$. Die Kristalle sind daher tetragonal oder wenigstens pseudotetragonal. Der Identitätsabstand 17,61 \AA für $[100]$ würde 24,90 \AA für $[110]$ ergeben; tatsächlich finden wir 12,55 \AA . Die strukturellen a -Achsen sind also gegenüber der Aufstellung von Sartorius um 45° gedreht. Somit ergibt sich für den kleinsten Elementarkörper das Achsenverhältnis $c/a = 0,8110$. Das Verhältnis $c/[110] = 0,5735$, wogegen Sartorius für hellbraune Kristalle $c/a = 0,5742$ fand.

Die Oszillationsdiagramme wurden nach dem graphischen Verfahren von Bernal durchindiziert. Es wurden die folgenden Reflexionen beobachtet:

Tabelle III.

004	200	112	121	141	231	341
—	400	114	123	142	233	352
011	—	222	125	143	242	
013	130	224	132	151	243	
015	150	331	133	153	244	
022	220	334	134	154	251	
024	240				262	
031	350					
033	440					
051						
053						

Auslöschungen: $0kl$ ist ausgelöscht, wenn $k + l \neq 2n$

$h k 0$ „ „ „ $h + k \neq 2n$.

Wegen ungenügender Kenntnis des Kristallsystems kann man die Raumgruppe nicht mit Sicherheit bestimmen. Die gefundenen Auslöschungen entsprechen $D_{4h}^{12} - P4/nmm$, oder einer Untergruppe.

Da nun die Kanten des Elementarkörpers bekannt sind, soll die darin enthaltene Molekelzahl bestimmt werden. Dazu ist aber Kenntnis der Zusammensetzung notwendig. — Ich habe zunächst ein Präparat ohne Fraktionierung analysiert. Die Kristalle wurden im Achatmörser zu feinem Pulver verrieben und im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure aufgeschlossen. Nach Abzug der aus dem Achatmörser abgeriebenen Kieselsäure (welche auf dem gebräuchlichen Wege analytisch bestimmt wurde) ergab sich ein Aluminiumgehalt von 17,77%. Kohlenstoff wurde durch Verbrennen der mit überschüssigem Bleichromat gemischten Substanz im Sauerstoffstrom mit dem Mikroverfahren bestimmt. Diese Analyse verdanke ich Herrn Dr. J. Haraszi. Er fand 1,64% Kohlenstoff. Bor ergibt sich aus der Differenz zu 80,56%. Rechnen wir Bor und Kohlenstoff zusammen, so findet man 11,78 Atome Bor auf ein Atom Aluminium. — Diese Analyse ist aber offenbar nur ein Durchschnittswert. Daher habe ich die 4. Fraktion, welche vorher von Fremtteilchen befreit wurde, analysiert. Die Zerkleinerung geschah diesmal in einem Stahlmörser, das erhaltene Pulver wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure von den Eisenteilchen befreit. Der Aluminiumgehalt ergab sich zu 17,02%. Frl. Dr. M. Kovács Oskolás fand für den Kohlenstoffgehalt mit dem Mikroverfahren 0,69%. Bor ergibt sich also aus der Differenz zu 82,29%. Man sieht aus diesem Ergebnis, daß der Kohlenstoffgehalt der Substanz nicht gleichmäßig ist. Die Reinigung des Materials ergab eine starke Verminderung des Kohlenstoffes; verglichen mit den Befunden von Hampe und Biltz ist der Kohlenstoffgehalt

außerordentlich niedrig. Die Zusammensetzung der Verbindung AlB_{12} entspricht 17,20% Al . Wir können also auch das »diamantförmige Bor« als eine Verbindung AlB_{12} bezeichnen.

Es erhebt sich die Frage, wie man die abweichenden Ergebnisse von Hampe und Biltz erklären kann. Die von Biltz gefundene Formel $C_2Al_3B_{44}$ kann folgendermaßen geschrieben werden: $3AlB_{12} \cdot 2B_4C$. Laves¹⁾ hat Borcarbid röntgenographisch untersucht und bewiesen, daß seine Formel B_4C ist; die hexagonale Zelle hat die Kanten $a = 5,62 \text{ \AA}$ und $c = 12,12 \text{ \AA}$. Orthohexagonal aufgestellt ergeben sich die Achsen zu $a = 5,62$, $b = 9,74$ und $c = 12,12 \text{ \AA}$. Die zwei letzten Kanten stehen den Kanten der Zelle des »diamantförmigen« Aluminium-12-borids $c = 10,18 \text{ \AA}$ und $a = 12,55 \text{ \AA}$ sehr nahe. Es ist also denkbar, daß abwechselnd Schichten von AlB_{12} und B_4C regelmäßig verwachsen können, wie dies etwa beim Staurolith $2Al_2SiO_5 \cdot Fe(OH)_2$ und Cyanit Al_2SiO_5 der Fall ist. Hier dient die kubisch dichteste Packung der Sauerstoffionen als Grundlage beider Strukturen. Beim Aluminium-12-borid und Borcarbid können wir zwar ohne Kenntnis ihrer Struktur keine bestimmten Aussagen machen, es ist aber sehr wahrscheinlich, daß im Aluminium-12-borid eine Einlagerungsstruktur vorliegt wie z. B. bei den Boriden vom Typ des CaB_6 , wo ein zusammenhängendes Borgitter mit Lücken für das Metallatom vorhanden ist. Es ist also möglich, daß solch ein Borgitter die Grundlage des Borcarbids bildet.

In der Elementarzelle des diamantförmigen AlB_{12} sind

$$n = \frac{12,55 \cdot 12,55 \cdot 10,18 \cdot 2,5807}{156,97 \cdot 1,648} = 15,99 \sim 16 \text{ Formelgewichte}$$

enthalten. Würden wir die Zusammensetzung entgegen dem analytischen Befund zu $C_2Al_3B_{44}$ annehmen, so wären 4,31 Formelgewichte in der Elementarzelle enthalten; die Abweichung von der Ganzzahligkeit ist aber in diesem Fall zu groß. — Weiter kann man noch bemerken, daß der Durchmesser des Boratoms in AlB_2 $1,76 \text{ \AA}$, in CaB_6 $1,66 \text{ \AA}$ beträgt; diese Zahlen liegen ziemlich nahe dem Abstand zweier Kohlenstoffatome im Diamant, d. i. $1,54 \text{ \AA}$. Durch Verwachsung von AlB_{12} und B_4C können Kristalle verschiedener Zusammensetzung mit verschiedenen Achsenverhältnissen entstehen.

Bei der großen Zahl der Atome im Elementarkörper des AlB_{12} genügen die Beobachtungsdaten nicht zur vollständigen Strukturbestimmung.

1) Laves, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. Fachgr. IV Bd. 1 (1934) 57.

— Von der »graphitförmigen« Modifikation wurde schon durch Hampe und Biltz erwiesen, daß ihre Zusammensetzung AlB_{12} entspricht. Es konnte nur eine kleine Menge von solchen Kristallen gesammelt werden und es wurde daher keine Analyse ausgeführt. Die röntgenographische Untersuchung ergab in der Richtung der Streifung der Blättchen eine Identitätsperiode von $c = 10,26 \text{ \AA}$, also nahezu gleich der c -Achse der »diamantförmigen« Kristalle. Senkrecht darauf in der Blättchenebene ergab sich die Identität $a = 17,64 \text{ \AA}$, welche dagegen mit der Identität $[110]$ d. i. $17,61 \text{ \AA}$ übereinstimmt. Eine Laueaufnahme senkrecht auf die Blättchenebene zeigt monokline Symmetrie. Der Winkel β ist zwar nicht bekannt, dürfte aber nicht sehr von 90° verschieden sein. Drehen wir das Blättchen in seiner eigenen Ebene, so erhalten wir ein Diagramm, aus welcher man $b = 25,0 \text{ \AA}$ ableiten kann. Dies ist nahezu das zweifache von $a = 12,55$ der »diamantförmigen« Kristalle. Wülfing¹⁾ hat diese Kristalle als rhombisch mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 0,7130 : 1 : 0,7129$ beschrieben. Aus meinen Daten folgt $a : b : c = 0,7057 : 1 : 0,4104$. Multiplizieren wir das Verhältnis c/b mit $\sqrt{3}$, so erhalten wir nahezu die Zahlen von Wülfing: $a : b : c = 0,7057 : 1 : 0,7109$. — Allerdings sieht man, daß zwischen den beiden Elementarzellen eine nahe Beziehung bestehen muß.

— Bei den Aufnahmen hat mich Herr K. Sasvári unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke. Die Arbeit wurde mit der Hilfe der Széchenyi-Gesellschaft und des Rockefeller-Fonds ausgeführt, welchen ich ebenfalls meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Zusammenfassung.

1. Im »kristallisierten Bor« sind hauptsächlich »diamantförmige« und »graphitförmige« Kristalle enthalten. Die Zusammensetzung beider Varietäten ist AlB_{12} .

2. »Diamantförmiges« AlB_{12} ist tetragonal (oder rhombisch pseudotetragonal). Die Kanten der Elementarzelle betragen $a = 12,55 \text{ \AA}$, $c = 10,18 \text{ \AA}$, es sind darin 16 Formelgewichte AlB_{12} enthalten.

3. Der Kohlenstoffgehalt der ausgewählten »diamantförmigen« Kristalle ist gering (0,7%). Er läßt sich möglicherweise durch gesetzmäßige Verwachsung von AlB_{12} und Borcarbid B_4C erklären.

1) Siehe Biltz, loc. cit.

Szeged, Institut für theoretische Physik der Universität.

Eingegangen den 4. Juni 1936.

On the Crystal Structure of Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

By W. A. Wooster M. A., Ph. D., Lecturer in the Department of Mineralogy and Petrology, Cambridge, England.

1. Introduction.

The physical properties of gypsum characterise it as one of the more remarkable minerals. It has a perfect cleavage parallel to the (010) plane, a fibrous cleavage parallel to the ($\bar{1}11$) plane, and very well marked anisotropy in the thermal expansion and in the thermal conductivity. The optical properties of gypsum have been extensively studied because it is the classical case of change of optic axial plane with temperature. Normally biaxial with the optic axial plane parallel to the cleavage, it becomes uniaxial at about 90°C^1 , and above that temperature the optic axes open out in a plane perpendicular to the cleavage. Calcium sulphate, unlike the sulphates of strontium and barium, crystallizes in two forms,—one is anhydrous, and the other, gypsum, is a dihydrate. The crystal structure of gypsum has already been investigated by E. Onorato²), but the structure he proposed is inadmissible for the reasons given in paragraph 16.

2. Cell Size, Bravais Lattice, and Space Group.

The cell dimensions used in this work were adopted from Onorato's paper and checked by measurements on the ionisation spectrometer and on oscillation photographs. Referred to the morphological axes the cell size is:—

$$a = 10.47 \quad b = 15.15 \quad c = 6.28 \text{ A.U.} \quad \beta = 98^\circ 58'.$$

The number of molecules in this cell is 8, but by adopting a cell such that the c axis lies in the old $[\bar{1}01]$ direction, the a and b axes remaining unchanged, the number of molecules is reduced to 4. This cell has:—

$$a = 10.47 \quad b = 15.15 \quad c = 6.51 \text{ A.U.} \quad \beta = 151^\circ 33'.$$

It is convenient normally to use these structural axes, but when the traditional crystallographic axes are used, the symbol (K) will denote this.

Only those (hkl) planes were present which had $(h+k)$ even. The lattice is therefore face-centred on c . A very careful study of the ($h0l$)

1) Hutchinson, A., and Tutton, A. E. H., *Z. Kristallogr.* 52 (1913) 222.

2) Onorato, E., *Z. Kristallogr.* 71 (1929) 299.

planes revealed that only those occurred which had (*l*) even (cf. par. 16). This demands a glide plane gliding in the [001] direction. These conditions are fulfilled by the space group C_{2h}^6-C2/c .

3. Atoms in special and general positions.

The co-ordinates for the space group $C2/c$ are given in the Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Bd. I, p. 102. Of the 4-fold positions (*a*), (*b*), (*c*) and (*d*) coincide with the centres of symmetry; the points (*e*) fall on the diad axes. The general positions (*f*) are 8-fold. The structure factor is:—

$$A = 8 \cos 2\pi (hx + l(z + \frac{1}{4})) \cdot \cos 2\pi (ky - lz) \cdot \cos^2 2\pi (h + k)/4.$$

Now there are four molecules of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to place in the cell. The 4-fold positions which are available for the *Ca* and *S* ions are either on diad axes or centres of symmetry. Since the *S* ions are certainly at the centres of tetrahedra of oxygens they must lie on diad axes. If the *Ca* ions were on the centres of symmetry they would occur in lines throughout the structure and the distance between neighbouring *Ca* ions would be 2.84 A.U. This is an improbable arrangement. We therefore conclude that the *Ca* ions are probably, and the *S* ions certainly, on the diad axes.

The oxygen ions in the sulphate radicle must be in general positions. The eight water molecules may occupy either general positions or centres of symmetry.

Determination of the parameters.

4. Fourier synthesis on (010).

Having assumed that the *Ca* and *S* ions lay on the diad axes a Fourier synthesis projected on the (010) plane was carried out. A simple calculation showed that except for a few planes reflecting at small angles the signs of the *F* values of all (*h*0*l*) planes were fixed by the signs of the contributions from the *Ca* and *S* ions. After the preliminary work had approximately determined the positions of the oxygen ions, it was clear that this was also true of the signs for the planes reflecting at small angles. Thus a Fourier synthesis of the electron distribution on (010) was made directly from absolute measurements of the integrated reflections from planes of the type (*h*0*l*).

Ionisation spectrometer measurements.

Three complete sets of measurements of the relative intensities of reflection of (*h*0*l*) planes were made, passing the X-rays through a plate

cleaved parallel to (010). The first set was made on a hand operated instrument with a source of X-rays which varied in strength even over short intervals. Although frequent repeats of the measurements of the standard reflection (40 $\bar{2}$) were made, the results were subject to large probable errors. The other measurements were made on an automatic ionisation spectrometer¹), one set with the instrument arranged to record the instantaneous ionisation current, the observations on the large reflections being more accurate than those on the small ones; the third set recorded the total charge collected by the insulated electrode of the ionisation chamber during the transit of the crystal through the reflecting position. These results were more accurate for the smaller reflections than for the larger. These measurements were the first to be made on the instrument and the conditions had not been standardized, so that some of the differences between the two sets may be attributable to this cause. A more important source of error was due to the use of a polychromatic beam of X-rays. The radiation used was $\text{MoK}\alpha$ filtered through a thin sheet of metallic Zirconium. The general background on the short wave-length side of the main line was weak but on the other side it was much stronger. As the crystal was imperfect one portion reflected the radiation in the tail of the $K\alpha$ line whilst another portion reflected the radiation in the peak. In this way the measured integrated reflection was greater than it should have been. This effect was more marked in the measurements of the reflections from the (0 k 0) than from the (h 0 l) planes. The results given in Table I were arrived at by taking into proper account all three sets of measurements of the (h 0 l) reflections. For convenience of reference both sets of indices are given in the first and second columns. The absolute integrated reflections given under ρ

Table I. F_{h0l} -values.

Indices (K)	Indices	$\rho \times 10^7$	$Q \times 10^6$	$Q(\text{corr})$ $\times 10^6$	F_{h0l} obs.	F_{h0l} calc.	$Fe^{-B \sin^2 \theta}$ obs.
00 4	00 2	92	438	470	45	-44	-36
00 8	00 4	35	172	181	44	+43	+18
00 12	00 6	3	19	19	18	-19	-3
20 $\bar{1}0$	20 $\bar{6}$	7	35	35	22	-25	-6
20 $\bar{6}$	20 $\bar{4}$	97	471	539	61	+57	+38
20 $\bar{2}$	20 $\bar{2}$	166	789	977	46	-45	-43
20 2	20 0	328	1555	2360	76	+88	+70
20 6	20 2	86	419	470	59	-60	-35

1) Wooster, W. A. and Martin, A. J. P., Proc. Roy. Soc. London (A) 155 (1936) 150.

Table I (continuation).

Indices (K)	Indices	$Q \times 10^7$	$Q \times 10^8$	$Q(\text{corr})$ $\times 10^8$	$F_{\text{H}\alpha}$ obs.	$F_{\text{H}\alpha}$ calc.	$F_{\text{e}-B \sin^3 i}$ obs.
20 10	20 4	16	81	85	36	+36	+9
40 12	40 8	3	18	18	18	+20	+3
40 8	40 6	44	215	233	49	-54	-21
40 4	40 4	195	928	1204	75	+81	+58
40 0	40 2	114	540	631	39	-29	-36
40 4	40 0	137	654	788	66	+81	+48
40 8	40 2	10	50	50	24	-24	-9
40 12	40 4	4	26	26	21	+23	+3
60 10	60 8	8	41	41	24	+29	+6
60 6	60 6	38	185	193	38	-42	-22
60 2	60 4	370	1760	2822	106	+104	+88
60 2	60 2	206	983	1287	78	-96	-61
60 6	60 0	21	104	106	31	+40	+15
60 10	60 2	7	36	36	24	-24	-5
80 12	80 10	4	25	25	21	-25	-3
80 8	80 8	8	39	39	21	+26	+8
80 4	80 6	113	546	631	64	-72	-42
80 0	80 4	34	161	171	30	+32	+22
80 4	80 2	63	305	335	52	-52	-29
80 8	80 0	17	87	90	36	+37	+10
100 10	100 10	10	53	53	29	-31	-6
100 6	100 8	28	138	144	38	+47	+17
100 2	100 6	73	352	389	52	-57	-32
100 2	100 4	26	125	130	32	+40	+18
100 6	100 2	17	85	88	33	-34	-11
120 12	120 12	10	59	59	32	+16	+3
120 4	120 8	19	94	96	31	+31	+14
120 0	120 6	89	432	487	65	-73	-34
120 4	120 4	8	39	39	21	+31	+8
120 8	120 2	6	30	30	22	-25	-4
140 6	140 10	13	66	67	30	-33	-9
140 2	140 8	10	50	50	23	+32	+9
140 2	140 6	16	78	83	32	-33	-11
140 6	140 4	7	36	36	24	+26	+5
160 8	160 12	3	18	18	17	+28	+3
160 4	160 10	9	40	40	25	-33	-7
160 0	160 8	7	35	35	22	+28	+6
160 4	160 6	7	36	36	24	-28	-5
180 6	180 12	3	18	18	17	+21	+3
180 2	180 10	10	53	53	29	-29	-6
180 2	180 8	6	30	30	22	+29	+4
200 4	200 12	3	19	19	18	+24	+3
200 0	200 10	1	7	7	11	-17	-2
200 4	200 8	2	13	13	15	+18	+2

in the third column were obtained from the relative intensities after standardizing the X-ray beam by reflection from rocksalt. The value of Q used for this reflection was 0.79×10^{-3} , a mean between the measured value of James and Firth¹⁾ which is 0.72×10^{-3} and the value of 0.84×10^{-3} calculated from data in the Internationale Tabellen. The column in Table I under Q was obtained from the previous column ρ by using the accepted formula. The correction for extinction was found by determining the integrated reflections for the plane (40 $\bar{2}$) with three plates of different thickness, and hence evaluating the absorption coefficient. The constant g in the formula $\mu' = \mu + gQ$ was found to be 3.5×10^3 from the difference between the observed and calculated absorption coefficients. This value of g was used with the values of Q in the 4th column to calculate the absorption coefficient for each plane. A corrected value of Q was thus found from ρ in the same way as the original value of Q .

In comparing the calculated and observed F_{hol} values it is important to remember that the significance of the differences varies with the magnitude of ρ . In any particular calculated F -value the absolute magnitude of the change introduced by changing the position of one atom is quite independent of the contributions from the other atoms. From this it follows that if other factors remain the same a given difference between any pair of observed and calculated F -values has always the same significance. But experimental conditions do not always allow this. The usual formula connecting the integrated reflection with the F -value is

$$\rho = \frac{N^2}{2} \cdot \frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot F^2.$$

Now if $d\rho$ is the smallest change in ρ which can be measured with certainty and dF the corresponding change in F -value,

$$d\rho = \frac{N^2}{2} \cdot \frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot 2F \cdot dF$$

or

$$dF = \frac{d\rho}{2 \sqrt{\frac{N^2}{2} \cdot \frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\rho}}.$$

Thus, for a given angle of reflection, dF will be constant only if $d\rho$ is proportional to $\sqrt{\rho}$. Over most of the working range of an ionisation spectrometer $d\rho$ is probably proportional to ρ so that the accuracy decreases somewhat as ρ increases. When the value of ρ becomes very small $d\rho$ approaches a constant value and dF consequently increases.

1) James and Firth, Proc. Roy. Soc. London (A) 117 (1927) 62.

Therefore a given difference between calculated and observed F -values need not be equally significant for all reflections, tending to be less significant at high and low values. It also depends on the characteristics of the measuring apparatus. The term

$$(1 + \cos^2 2\theta)/\sin 2\theta$$

introduces another variable factor. The range of angles investigated in gypsum was from $2^\circ 40'$ to 50° and over this range this trigonometrical factor changes from a value of 21 to 1. Thus for a given ρ and $d\rho$, dF is about five times greater at the high values of θ than at the low.

An artificial heat motion term was used so that all features of the analysis should have a real significance. Each F -value was multiplied by $e^{-B \sin^2 \theta}$ where $B = 4$. The actual values used for the Fourier analysis are given in Table I, the calculated electron densities in Table II and a contour map of the projection in Fig. 1.

The contours round the superimposed Ca and S ions are marked at intervals of 10 units, those round the O and O_w ions at intervals of 1 unit. The positions finally assigned to the oxygens are marked by crosses, and they do not differ by more than the experimental error from the positions indicated by the Fourier synthesis. The water oxygens are

Table II.

$x \backslash z$.000	.025	.050	.075	.100	.125	.150	.175	.200	.225	.250
.000	11.7	12.0	12.8	12.3	9.6	6.7	6.4	11.3	28.9	56.3	70.7
.025	14.3	12.6	10.9	10.1	10.3	8.8	6.7	6.1	8.5	17.2	39.7
.050	15.2	16.1	14.9	12.3	10.0	9.3	8.6	6.9	5.9	6.9	11.0
.075	9.0	12.4	15.2	16.2	14.6	11.5	9.0	8.0	7.2	5.8	5.6
.100	5.8	7.2	9.3	12.4	15.4	16.2	14.0	10.6	8.2	7.3	5.4
.125	5.0	5.4	6.4	7.2	9.3	12.7	15.1	15.0	12.4	9.1	7.3
.150	7.7	5.5	5.4	6.2	6.2	7.1	9.7	12.5	13.6	12.7	10.7
.175	9.8	8.3	6.1	5.6	6.0	5.4	5.2	7.0	9.4	11.0	11.0
.200	10.7	12.2	10.6	7.7	6.5	6.2	5.4	4.8	5.6	7.2	8.9
.225	8.4	11.4	14.4	13.4	9.8	7.5	6.3	5.4	5.1	5.3	5.8
.250	7.4	7.7	10.2	14.1	14.8	11.7	8.8	7.1	6.0	5.4	5.4
.275	8.4	7.3	6.7	7.6	11.0	13.1	11.8	9.4	8.0	6.9	5.8
.300	10.7	8.3	7.0	6.3	6.2	8.3	10.7	11.1	10.1	9.6	8.9
.325	9.8	9.0	7.4	6.7	5.8	5.5	6.5	8.3	9.8	10.6	11.0
.350	7.7	9.5	8.8	7.6	7.0	6.1	5.2	5.8	7.2	8.6	10.7
.375	5.0	7.1	9.5	9.4	8.3	7.7	6.6	5.1	5.1	6.4	7.3
.400	5.8	5.3	7.0	10.3	12.0	11.0	9.5	8.0	5.9	5.1	5.4
.425	9.0	6.5	5.4	7.0	12.6	19.2	20.8	16.6	11.0	7.4	5.6
.450	15.2	11.9	7.9	5.8	7.1	15.1	29.7	39.8	35.1	21.2	11.0
.475	14.3	15.0	13.2	9.2	6.3	6.4	14.3	34.3	56.4	59.1	39.7
.500	11.7	12.0	12.8	12.3	9.6	6.7	6.4	11.3	28.9	56.3	70.7

inserted as small black dots. The directions of the structural axes a and c as well as the origin are shown in the figure. The dotted lines join the oxygens of one SO_4 group together.

An electron count was made for the region above contour line 10. The Ca and S peak contained 23 out of the total 28 electrons, the single O peak, 4 out of 8, and the combined $\text{O} + \text{O}_w$ peak, 10 out of 16. The remainder of the electrons were accounted for by the unresolved background.

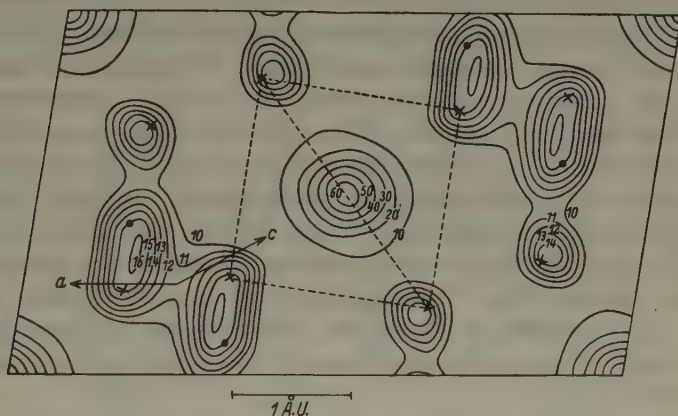


Fig. 1. Fourier projection on (010). Contours marked at intervals of one unit round O and at intervals of 10 round $\text{Ca} + \text{S}$. Crosses and full circles indicate positions assigned to sulphate oxygens and water molecules respectively.

The Fourier synthesis was carried out on the Mallock Calculating Machine¹⁾ modified for this particular purpose. A preliminary Fourier synthesis had been made and gave substantially the same results as the machine. By carrying out the synthesis on the machine twice the possibility of error was made negligible.

5. Study of possible arrangements.

The following minimum inter-ionic distances were assumed:—

$\text{Ca}-\text{O}$	2.40	
$\text{S}-\text{O}$	1.49	
$\text{O}-\text{O}$	2.43	(within the SO_4 group)
	2.80	(in other cases)
$\text{Ca}-\text{O}_w$	2.45	
$\text{O}-\text{O}_w$	2.70	

1) Mallock, R. R. M., Proc. Roy. Soc. London. (A) **140** (1933) 457.

After placing the Ca ions and SO_4 groups on the diad axes so that the minimum distances between the ions corresponded to these values and giving the oxygen ions the parameters obtained from the Fourier synthesis, a number of alternative structures were found to be possible. All but one of these were excluded by a comparison of observed and calculated intensities of the $(0k0)$ reflections.

6. Intensity of reflection from the $(0k0)$ planes.

Using reflections from the surface of a cleavage plate some preliminary measurements on the first four orders of this series were made on the hand operated ionisation spectrometer. A complete set up to $(0\ 26\ 0)$ was obtained with the automatic ionisation spectrometer. Confirmatory measurements were made on a few orders using a plate cut perpendicular to the cleavage and passing the X-rays through it, but these were less accurate owing to imperfections in the plate. Allowance for extinction was made in the same way as described above in par. 4. The following table shows the indices of the planes, the integrated reflections obtained from the single complete record, Q -values uncorrected and corrected for extinction, the observed and calculated F -values and in the last column the reduced F -values used in the Fourier synthesis on $[010]$.

Table III. F_{0k0} -values.

Indices	$\rho \times 10^3$	$Q \times 10^3$	$Q(\text{corr}) \times 10^3$	F_{0k0} obs.	F_{0k0} calc.	$F_c - B \sin^2 \theta$
0 2 0	102	3450	5920	69	+63	+69
0 4 0	64	2150	3100	70	-58	-68
0 6 0	8.3	280	297	26	-10	-24
0 8 0	17.0	574	642	47	-44	-41
0 10 0	5.0	167	173	27	+19	+22
0 12 0	13.1	443	485	51	+49	+38
0 14 0	6.1	207	216	38	+31	+25
0 16 0	2.2	73	73	24	-15	-14
0 18 0	8.1	274	291	51	-65	-26
0 20 0	6.6	224	244	51	-33	-22
0 22 0	1.0	34	34	20	+12	+7
0 24 0	1.0	34	34	22	+19	+7
0 26 0	0.8	28	28	21	+19	+5

The agreement between the observed and calculated F -values is not as good as one might wish, (040) , (060) and $(0\ 20\ 0)$ calling for some comment. $(0\ 20\ 0)$ was measured only once and the divergence between theory and experiment need not be stressed but the other two reflections were

measured three times each and the mean is in both cases near to the values given. The measurements are admittedly inaccurate for the reasons already mentioned but it is unlikely that this will explain all the discrepancies. A careful study of all possible parameters was made and the values chosen gave the best fit that could be obtained. Although the experimental data are too uncertain to draw definite conclusions from the discrepancies discussed here, it is worth noticing that if the water molecules through their thermal motion vibrated more at right angles to the cleavage plane than in that plane, the assumption of a single F -curve for all reflections is incorrect. Further since the calculated

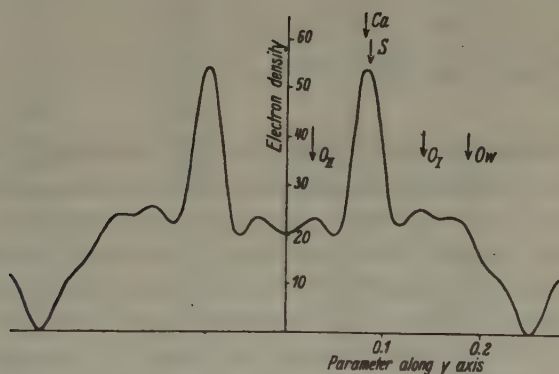


Fig. 2. Fourier projection on [010]. Arrows indicate positions assigned to the atoms.

contribution of O_w to (040) is nearly zero any increase in vibration perpendicular to (010) would increase that contribution. At the same time this vibration would reduce the effective scattering power of O_w and reduce the discrepancy for (060). The work of Brindley on cadmium¹⁾ and H. Braekken on tungsten trioxide²⁾ shows that such anisotropic vibration is possible.

The observed F -values were multiplied by the factor $e^{-B \cdot \sin^2 \theta}$ where $B = 3.78$ so as to make the last term small. These values were used to obtain a Fourier synthesis of the projection on the Y -axis. The electron densities so calculated are given in Table IV and are plotted against the y -parameter in Fig. 2. The arrows and symbols indicate the positions of the various ions corresponding to the parameters assigned

1) Brindley, G. W., *Nature* **137** (1936) 315 and *Philos. Mag.* **21** (1936) 790.

2) Braekken, H., Unpublished work privately communicated.

to them in par. 9. The agreement between the observed and calculated positions of the ions was considered satisfactory. The cleavage is clearly marked by a steep fall of the electron density on either side of it.

Table IV.

y	.00	.01	.02	.03	.04	.05	.06	.07	.08	.09
electron density	20.3	20.8	22.4	23.4	21.2	19.8	27.6	43.7	54.0	47.8
y	.10	.11	.12	.13	.14	.15	.16	.17	.18	.19
electron density	32.5	22.6	22.3	24.9	25.1	23.9	23.5	23.7	22.7	19.5
y	.20	.21	.22	.23	.24	.25				
electron density	15.4	12.6	10.9	7.5	2.4	-0.3				

7. Confirmation of the structure by study of the (hkl) reflections.

Two 15° oscillation photographs were taken using a cleavage plate 0.005 cm in thickness, rotating about the axis $[001]$ (K). The X-rays were inclined from 7° to 22° , and from 21° to 36° to the normal to the plate. During the interpretation care was taken to note the planes which occurred near the ends of the oscillations and these were henceforth ignored. The data obtained is given in Table V. The actual indices of the planes observed are given in the second column; the third gives them in a form suitable for calculation. A thin plate was used in preference to a small crystal, as a comparison of the intensities of the spots is easier with the former. The greater the inclination to the plate the greater is the absorption of a beam of X-rays passing through it. Calculation shows that for this particular plate of gypsum the absorption of no beams differed by more than 4:3. This difference is small enough to be neglected. The intensities I were obtained from the following equation:—

$$I = \frac{N^3}{2} \cdot \frac{e^4 \lambda^3}{m^3 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot F_{hkl}^2 \cdot \frac{\cos \theta}{\sqrt{(\cos^2 \Phi - \sin^2 \theta)}}$$

the last term being a correction for the geometry of the oscillation photograph. The symbols in the last column denote w = weak, m = moderate, s = strong.

The agreement between the observed and calculated values was considered satisfactory. (Comparison of the intensities of spots on the two photographs was made possible because reflections of the types $31\bar{1}$, $51\bar{2}$, and $51\bar{3}$ occurred on them both.)

Table V. F_{hkl} -values.

Photo No.	Indices (K)	Indices	F_{hkl} calc.	Intensity calc.	Intensity obs.
I	400	40 $\bar{2}$	-29	1.5×10^{-9}	w
	$\bar{6}\bar{2}0$	62 $\bar{3}$	+46	2.0	w
	4 $\bar{4}0$	44 $\bar{2}$	+33	1.6	w
	$\bar{5}\bar{1}1$	51 $\bar{3} \times$	-60	4.8	m
	1 $\bar{1}1$	110	-1	.01	w
	3 $\bar{3}1$	33 $\bar{1}$	+35	2.3	w
	$\bar{3}\bar{1}\bar{1}$	31 $\bar{1} +$	-49	5.2	m
	$\bar{5}\bar{1}\bar{1}$	51 $\bar{2}^\circ$	+52	3.2	w
	2 $\bar{4}2$	240	-103	20.2	s
	4 $\bar{2}\bar{2}$	42 $\bar{1}$	-70	6.9	m
	2 $\bar{2}\bar{2}$	22 $\bar{2}$	-110	26.5	s
II	2 $\bar{2}0$	22 $\bar{1}$	-109	37.8	s
	$\bar{8}\bar{2}0$	82 $\bar{4}$	+37	1.1	w
	$\bar{3}11$	31 $\bar{2}$	-17	0.8	w
	$\bar{5}11$	51 $\bar{3} \times$	-60	4.8	m
	7 $\bar{1}1$	71 $\bar{4}$	-37	1.1	w
	$\bar{3}1\bar{1}$	31 $\bar{1} +$	-49	5.2	m
	$\bar{5}1\bar{1}$	51 $\bar{2}^\circ$	+52	3.2	w
	7 $\bar{1}\bar{1}$	71 $\bar{3}$	-33	0.8	w
	0 $\bar{2}2$	021	+110	77.8	s
	$\bar{6}02$	60 $\bar{4}$	+102	11.4	s
	$\bar{8}22$	82 $\bar{5}$	-55	2.1	w
	20 $\bar{2}$	200	+87	22.3	s
	$\bar{6}2\bar{2}$	62 $\bar{2}$	-32	0.9	w

8. F -values used.

The F -curves used for Ca^{2+} and O^{2-} were the empirical values found by Bragg and West¹⁾ for silicate minerals and similar crystals. S^{6+} and O_w were taken from the Internationale Tabellen, II. 574, with temperature factors expressed by $B = 0.7$ and 1.7 respectively. The value of B for S^{6+} was estimated by considering what B -values would have to be assumed to bring the values for Ca^{2+} and O^{2-} in the Internationale Tabellen into agreement with the empirical values of Bragg and West. In the absence of any evidence to the contrary it was assumed that the water oxygen was to be regarded as equivalent to O^{2-} . Though this may be incorrect it would not in general make any serious difference to the calculated values. The value of B for O_w was chosen to give an F -curve which for the more part was a little lower than that for O^{2-} . The assumptions regarding the values of B for S^{6+} and O_w

1) Bragg, W. L., and West, J., Z. Kristallogr. 69 (1928) 118.

are somewhat arbitrary and the calculated F -values for the $(h0l)$ and $(0k0)$ reflections could often be changed a few units by making other assumptions about the F -curves.

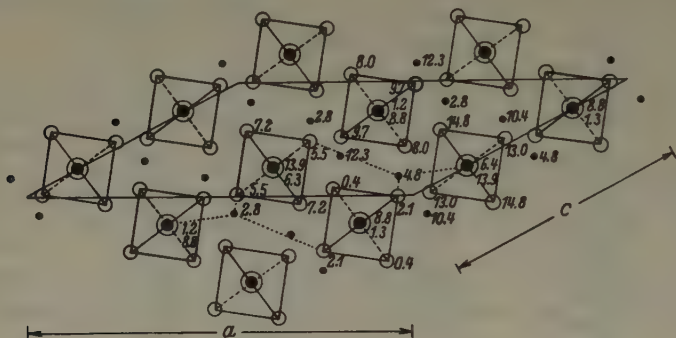


Fig. 3. Projection of the structure on (010) — heights given in A. U. Squares indicate sulphate tetrahedra. The upper of the two numbers beside the symbol \odot gives height of Ca and the lower the height of the S .

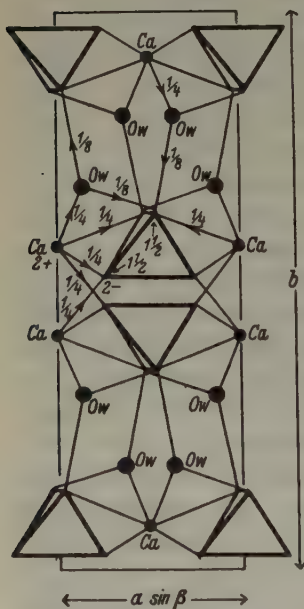


Fig. 4. Projection of the structure with c axis perpendicular to the paper. Numbers indicate distribution of valency bonds.

9. The parameters determined for the structure.

The values of the parameters given below are referred to the structural axes defined in section 2.

Ca	$x = 0$	$y = .420$	$z = .250$
S	0	$.083$	$-.250$
O_I	$.033$	$.140$	$-.018$
O_{II}	$.241$	$.028$	$.066$
O_W	$.128$	$.314$	$.165$

10. Description of the structure.

A projection of the structure on (010) is given in Fig. 3. The numbers give the distances in A.U. from the ac plane. A projection with the c axis perpendicular to the paper is given in Fig. 4. The numbers give the distribution of the valency bonds. It shows that gypsum is a layer lattice, the layers being parallel to (010) . There are sheets of Ca and SO_4 ions so arranged that each Ca ion is surrounded by 6 oxygens

and 2 water molecules. Two of the oxygens, from two sulphate radicles, are nearer than any of the others. The layers of Ca and SO_4 ions are separated by sheets of water molecules. Each water molecule links a Ca both to an oxygen in the same sheet and to one in a neighbouring sheet, thus playing its usual role of charge distributor. The angle between

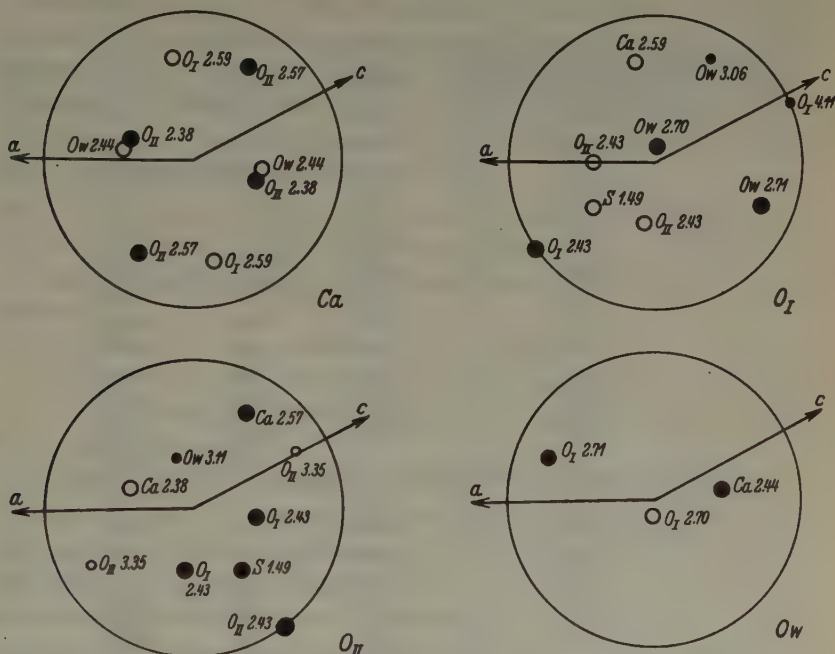


Fig. 5. Stereographic projections showing environment of Ca , O_I , O_{II} and O_W . First neighbours indicated by large circles, second neighbours by small circles.

the bonds linking the water to the two oxygens is about 108° , thus confirming the theory proposed by Bernal and Fowler¹⁾. The calcium — water bond approximately bisects the angle between the water — oxygen bonds.

11. Interionic distances and environments.

The inter-ionic distances and bond directions are given in Table VI; they are shown as stereographic projections in Fig. 5. The polar co-ordinates of the bonds given under ϱ and Φ are defined as follows. The

1) Bernal, J. D., and Fowler, R. H., J. chem. Physics 1 (1933) 515.

origin is assumed to be at the central ion and ϱ is the angle made by the bond direction with the positive direction of the b axis. If the bond direction is projected on the ac plane, Φ is the angle between this projection and the negative direction of a . Φ is measured clockwise from $-a$ as seen by an observer situated on $+b$.

Table VI.

Central ion	Surrounding ions		Separation in A.U.	ϱ	Φ
	Nature	Number			
Ca	O_I	2	2.59	$110\frac{1}{2}^\circ$	78°
	O_{II}	2	2.38	$47\frac{1}{2}^\circ$	$18\frac{1}{2}^\circ$
	O_{II}	2	2.57	$71\frac{1}{2}^\circ$	$119\frac{1}{2}^\circ$
	O_W	2	2.44	131°	$7\frac{1}{2}^\circ$
O_I	O_I^*	1	2.43	90°	$143\frac{1}{2}^\circ$
	O_{II}^*	1	2.43	135°	$179\frac{1}{2}^\circ$
	O_{II}^*	1	2.43	135°	$99\frac{1}{2}^\circ$
	S^*	1	1.49	$125\frac{1}{2}^\circ$	$143\frac{1}{2}^\circ$
	O_W	1	2.70	12°	275°
	O_W	1	2.71	75°	22°
	O_W	1	3.06	77°	$297\frac{1}{2}^\circ$
	Ca	1	2.59	$110\frac{1}{2}^\circ$	258°
	O_I	1	4.11	90°	336°
O_{II}	O_I^*	1	2.43	45°	$9\frac{1}{2}^\circ$
	O_I^*	1	2.43	45°	$99\frac{1}{2}^\circ$
	O_{II}^*	1	2.43	90°	$53\frac{1}{2}^\circ$
	S^*	1	1.49	$54\frac{1}{2}^\circ$	$53\frac{1}{2}^\circ$
	Ca	1	2.38	$132\frac{1}{2}^\circ$	$198\frac{1}{2}^\circ$
	Ca	1	2.57	$71\frac{1}{2}^\circ$	$299\frac{1}{2}^\circ$
	O_W	1	3.11	39°	251°
	O_{II}	2	3.35	104°	$151\frac{1}{2}^\circ$
O_W	Ca	1	2.44	49°	$352\frac{1}{2}^\circ$
	O_I	1	2.70	168°	95°
	O_I	1	2.71	75°	202°

* within the same sulphate group.

12. Relation of the structure to the physical properties.

Cleavage.

Gypsum has three cleavages parallel to (010), ($\bar{1}11$) and (100) (K). The first is perfect, the second fibrous, the third poor. As mentioned in section 10 there are planes which are bounded only by water molecules which run through the structure parallel to (010). The Fourier synthesis on the Y -axis shows the absence of electrons along these same planes,

and we may therefore conclude that the structure satisfactorily explains the perfect cleavage. Parallel to the $[\bar{1}01]$ direction the Ca and O ions are closer together than is usual in structures of this type. We may therefore expect that the binding forces are greater in this direction than in others lying in the (010) plane. There are so few known cases of fibrous cleavage that there is little possibility of certain correlation of this physical property with the character of the structure. It is not unreasonable to suppose that strong chains of ions lying in a perfect cleavage would give rise to a fibrous cleavage. The (100) (K) cleavage is bounded by oxygens and waters. It does not break any sulphate ions but cuts across the shortest bonds between the Ca and O ions. As one would expect it is a poor cleavage.

13. Thermal expansion.

The principle expansion coefficients given by H. Fizeau¹) are as follows:—

1. 4.163×10^{-5} perpendicular to the cleavage
2. 0.157×10^{-5} in a direction lying in the cleavage plane and making angles of $47^\circ 44'$ and $51^\circ 12'$ with the $+a$ and $+c$ (K) axes respectively.
3. 2.933×10^{-5} in a direction perpendicular to the other two.

The expansion perpendicular to the perfect cleavage is of the same order as that of rock-salt and suggests weak binding across the cleavage. The direction of small expansion makes an angle of $15^\circ 2'$ with the $(\bar{1}01)$ (K) direction and thus nearly coincides with the direction of the fibrous cleavage. We have already seen that this is the direction in which the Ca and O ions are packed tightly together.

14. Optical properties.

The principle refractive indices at 12°C are as follows:

1. 1.5230 for (Na) light having a vibration direction perpendicular to the cleavage.
2. 1.5299 for (Na) light having a vibration direction parallel to the cleavage, and making angles of approximately 47° and 52° with the positive directions of a and c (K) axes respectively.
3. 1.5207 for (Na) light having a vibration direction perpendicular to the other two.

1) Compt. rend. **66** (1868) 1005, 1072, and Pogg. Ann. **135** (1868) 372, quoted by Th. Liebisch, *Physikalische Kristallographie*, p. 99.

It is known that for many crystals the vibration direction corresponding to the greatest refractive index is parallel to the direction in which the atoms are most closely packed¹). Gypsum is an example of this, for the direction in which the *Ca* and *O* ions are closest together, viz. $[101]$ (*K*), is no more than 15° from the vibration direction corresponding to the greatest refractive index, and the latter corresponds exactly to the direction of smallest thermal expansion.

As mentioned in the introduction, on heating gypsum above 90°C the optic axial plane changes. The decreases of the refractive indices between 12° and 98°C for the vibration directions defined above are given by Tutton as .0037, .0022 and .0011 respectively²). Thus the refractive index 3. is smaller than 1. at 12°C but becomes larger at 98° and corresponding to this the optic axial plane changes from being parallel to (010) to being perpendicular to it. The rapid decrease in the refractive index for the vibration direction perpendicular to the cleavage is explicable by the relatively very weak binding which the structure indicates between these planes.

15. Relation of other Structures to Gypsum.

Apart from the ionic coordinations the only feature in common between the structures of gypsum and anhydrite is the arrangement of the *Ca* and SO_4 ions along the *c* axis of gypsum and the *b* axis of anhydrite. The inter-ionic distances in anhydrite are $\text{Ca}-\text{O}=2.50$, $\text{S}-\text{O}=1.55$, $\text{O}-\text{O}$ in the same sulphate group $=2.50$. In a comprehensive survey of the silicates Bragg³) gives the mean $\text{Ca}-\text{O}$ distance as 2.40. In melilite Warren⁴) finds $\text{Ca}-\text{O}$ distance as 2.42, 2.50, 2.60, 2.46, 2.75. In CaB_2O_4 Zachariasen and Ziegler⁵) find an average $\text{Ca}-\text{O}$ distance of 2.52. Taylor⁶) finds this distance in scolecite to be 2.5 and in thomsonite the small value for $\text{Ca}-\text{O}_w$ of 2.3 is proposed. In all of the above crystals the coordination of the calcium is 7- or 8-fold. There are numerous investigations in which the distance $\text{S}-\text{O}$ and $\text{O}-\text{O}$ within the sulphate group have been measured; the average $\text{S}-\text{O}$ distance is 1.49 and $\text{O}-\text{O}$ distance is 2.43, though variations up to ± 0.1 A.U. are recorded. The SO_4 group is nearly always found

1) Wooster, W. A., Z. Kristallogr. **80** (1931) 495.

2) Tutton, A. E. H., Z. Kristallogr. **46** (1909) 135.

3) Bragg, W. L., Z. Kristallogr. **74** (1930) 237.

4) Warren, B. E., Z. Kristallogr. **74** (1930) 131.

5) Zachariasen, W. H., and Ziegler, G. E., Z. Kristallogr. **88** (1932) 354.

6) Taylor, W. H., Proc. Roy. Soc. London (A) **145** (1934) 91.

to be in the form of a regular tetrahedron and the deviations from this form are small, and less than the uncertainty of fixing the atomic positions. A considerable number of structures containing water have been investigated¹⁾, and in all cases the first neighbours of the water molecules are arranged either tetrahedrally or at the corners of a triangle with the water near the centre. The tetrahedron is usually composed of two oxygens and two positive ions; the triangle by two oxygens and one positive ion. In gypsum the triangular arrangement occurs. There is a large range of published values for $O - O_w$ the minimum being 2.60. The minimum distance $O_w - O_w$ is generally about the same value, but one value of 2.50 has been recorded. The angle between the bonds in the triangular arrangement of ions about the water molecule appears to be either about 110° or 120° . (In gypsum the angle is about 108° .)

16. Discussion of the Work of Onorato.

Space-group.

The divergence between the work described here and that of Onorato begins with the determination of the space-group. The two space-groups which have been assigned are $C_{2h}^3 - C2/m$ and $C_{2h}^6 - C2/c$ the difference between them being that the former has a true reflection plane whilst the latter has only a glide plane of symmetry. Onorato claims that the correct space-group is $C_{2h}^3 - C2/m$ because he finds the following planes reflect with measureable intensity.

Indices (<i>K</i>)	Indices	Intensity
006	003	sch.
204	201	m. sch.
406	405	sch.
600	603	sch. sch.
604	601	m. st.
802	803	m. sch.
802	805	sch.
10 00	10 05	sch. sch.

The present author, after preliminary work had failed to detect several of these reflections, made a complete study on the automatic ionisation spectrometer of all planes of the type ($h0l$) for which l is

1) Taylor, W. H., *Ibid.* and *Z. Kristallogr.* 74 (1930) 1; West, C. D., *Z. Kristallogr.* 88 (1934) 200; Beevers, C. A., and Lipson, H., *Proc. Roy. Soc. London (A)* 146 (1934) 570, and *Z. Kristallogr.* 82 (1932) 297; Lipson, H., and Beevers, C. A., *Proc. Roy. Soc. London (A)* 148 (1934) 664; Lipson, H., *Philos. Mag.* 19 (1935) 887.

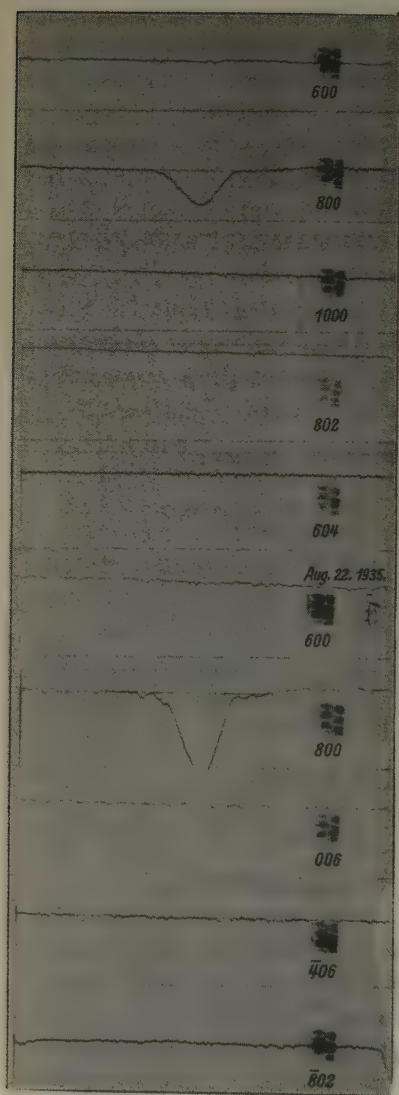


Fig. 6.

Portions of the record obtained on the automatic ionisation spectrometer of the reflections from planes of the type $(h0l)$ having l odd.

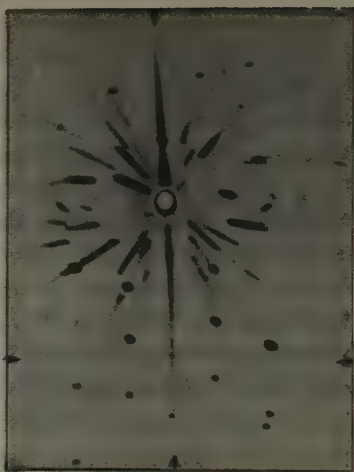


Fig. 7. Oscillation photograph taken with X-rays passing through a thin cleavage plate of gypsum. Where lines joining the arrows would cross is the position at which reflection from (600) (K) would appear.

odd for all reflections having a θ value lying between 0° – 50° . This series included 60 planes and in no case could a reflection be detected. Extracts from the photographic record are given in fig. 6 for all the planes on which Onorato based his space-group except 204 (K) for which reflection the galvanometer lamp failed. The reflection from 800 (K) is included for comparison. (The upper half of the figure shows measurements made with a smaller sensitivity than the lower half.) In order to apply a more exacting test an over-exposed photograph (fig. 7) was

taken with a thin cleavage flake oscillating about the $[001]$ (K) axis and set so that the 600 (K) reflection should occur in the middle of the 15° oscillation. Had a reflection been present it would have occurred at the intersection of the lines indicated by the arrows on the photograph. The extent of the overexposure may be judged from the fact that on a normally exposed photograph no general background is visible. It is clear from the figure that by all ordinary standards (600) (K) is not present. From this experimental data it was concluded that the space-group was C_{2h}^6-C2/c and not that given by Onorato.

The crystal structure.

Onorato's structure is made up of layers held together by water molecules placed in pairs along the same line parallel to the Y -axis. One of the first neighbours of each water molecule is thus another water molecule—an arrangement which is unusual. As far as the layers of Ca and SO_4 ions are concerned, there is no indication of that asymmetry which is to be expected in view of the existence of the fibrous cleavage, the marked anisotropy in the thermal expansion in different directions parallel to (010) and the marked anisotropy for light vibrating parallel and perpendicular to the fibrous cleavage. Lastly, the interatomic distances are mostly inadmissible. The figures given below are calculated from the parameters given by Onorato and are followed in brackets by the ranges of values found in the literature.

$\text{O}-\text{O}$ in SO_4 groups	$= 2.70$ (2.40–2.55)
$\text{O}-\text{O}$ between SO_4 groups	$= 2.80, 2.74$ (2.80–3.3)
O_W-O	$= 2.31, 2.90, 3.37$ (2.7–3.1)
$\text{Ca}-\text{O}$	$= 1.86, 2.37$ (2.3–2.5)
$\text{Ca}-\text{O}_W$	$= 1.97, 1.67$ (2.3–3.0)

17. The Transition from one Space-group to another.

The discussion of the work of Onorato gives rise to a point of general interest. There is a fundamental difference between crystal structures and space-groups which is important in structural analysis. The character of a space-group is qualitative whereas a crystal structure is in general defined by quantitative relations, namely, the parameters. The crystal structure can therefore change gradually with changes in the parameters but its symmetry, and therefore its space-group, changes discontinuously at a particular value of the parameters. The qualitative change of space-group thus coincides with a particular value of the quantitative change in the parameters. The conception is important

in cases where the crystal structure would belong to one space-group but for the weak reflections from a few planes. In such a case it is very probable that the structure is that which would arise near the transition between the two space-groups.

It has been shown above that the weak reflections which Onorato claimed to have found probably do not exist but it is worth studying

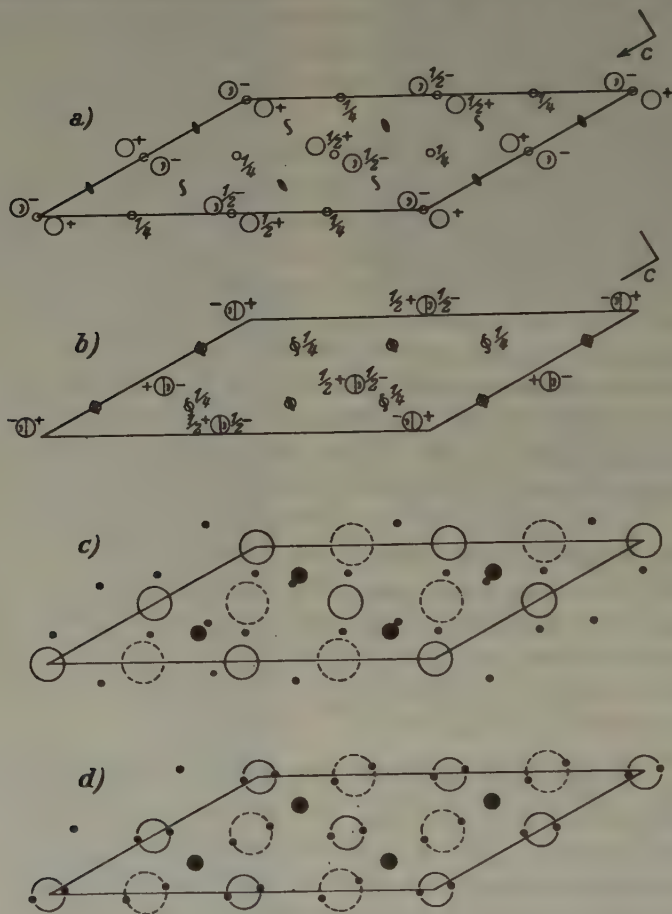


Fig. 8. a) Symmetry elements of space group $C 2/c$ projected on (010).
 b) Symmetry elements of space group $C2/m$ projected on (010).
 c) Dots give positions of oxygens in Onorato's structure.
 d) Dots give position of oxygens in structure proposed here.

Full, dotted and continuous circles give positions of points corresponding to the transition from space-group $C2/c$ to $C2/m$.

what conclusions he could have drawn from the existence of the eight weak reflections by using the conception mentioned above. The existence of these reflections probably shows that the projection of the structure on the (040) plane approximates to an arrangement given by the transition between the space-groups $C2/m$ and $C2/c$. In fig. 8 the diagrams (a) and (b) give for these space-groups the symmetry elements and the position of the equivalent points in general positions. The large circles in diagrams (c) and (d) show where the general positions coalesce at the transition between the two space-groups. There are four sets of these positions. Only three of these are relevant because the fourth lies on the diad axes where the oxygens cannot be; these three positions are indicated by the full, hollow and dotted circles in fig. 8 (c) and (d). The small black dots in diagram (c) give the positions of the oxygen ions surrounding sulphurs in Onorato's structure and the similar dots in diagram (d) give the position of the sulphate oxygens in the structure proposed here. It will be seen that Onorato's arrangement does not correspond to the transitional positions whereas it happens that that proposed here does. Hence, we arrive at the conclusion that although we cannot accept Onorato's experimental evidence on the occurrence of certain planes yet even if we did so we should still arrive at the structure proposed in this paper.

18. Acknowledgement.

Most of the experimental work connected with this investigation was carried out in the Crystallographic Laboratory, Cambridge. The oscillation photographs were taken and the paper written in the Physical Chemistry Laboratory of Professor O. Hassel, Blindern, Oslo. The author wishes to thank Professor Hassel for providing facilities for this work.

19. Summary.

The structure of gypsum has been investigated using ionisation spectrometer measurements of ($h0l$) and ($0k0$) reflections. The structure so obtained was confirmed by oscillation photographs showing (hkl) planes. The structure is of the layer-lattice type and the layers of Ca and SO_4 ions are separated by planes of water molecules. The calcium is surrounded by six sulphate oxygens and two water molecules, the sulphur is at the centre of an oxygen tetrahedron and the water molecules have two oxygens and one calcium as their first neighbours. The angle between the water-oxygen bonds is 108° . The structure explains

qualitatively the perfect, fibrous and imperfect cleavages, the anisotropy in the thermal expansion, the orientation of the optical indicatrix and the change of optic axial plane on raising the temperature. The structure proposed by E. Onorato is shown to be based on the wrong space-group, to postulate unacceptable inter-ionic distances, and to fail to account for the anisotropy in some of the physical properties. A discussion is given of conclusions which may be drawn from the existence of a few planes of a particular type which are said to give weak X-ray reflections.

Laboratory of Physical Chemistry Blindern, Oslo.

Received May 14, 1936.

The Crystal Structure of Condensed Ring Compounds: IV. Fluorene and Fluorenone.

By John Iball, London.

Fluorene.

Crystals of this substance have been investigated by Hengstenberg and Mark¹). They state that the crystals were monoclinic and in the C_{2h} class, and from goniometer measurements find $\beta = 101^\circ 53'$. Then by means of X-ray rotation and oscillation photographs about the a and b axes they give the following dimensions for the unit cell.

$$a = 8.48 \text{ \AA}; \quad b = 5.73 \text{ \AA}; \quad c \sin \beta = 18.84 \text{ \AA}.$$

They also give a list of the intensities of $(h0l)$ planes observed on a Weissenberg photograph from which $\beta = 101^\circ 36'$.

The results of the present investigation show that fluorene crystallizes from alcohol in orthorhombic crystals (thin plates parallel to $\{001\}$) with unit cell dimensions almost identical to those given by the above authors. Single crystal rotation, oscillation and moving film photographs were taken about each crystallographic axis and the following dimensions were obtained for the unit cell,

$$a = 8.47 \text{ \AA}, \quad b = 5.70 \text{ \AA}, \quad c = 18.87 \text{ \AA},$$

This cell contains 4 molecules of $C_{13}H_{10}$. Calculated density 1.202. Measured density according to Hengstenberg and Mark is 1.207 but according to Krishnan and Banerjee²) it is 1.181.

The halvings observed on the moving film photographs are as follows:

$$\begin{array}{ll} (0kl) \text{ halved when } (k+l) \text{ odd} \\ (h0l) \text{ } \gg \gg h \text{ odd} \end{array}$$

There are two space groups available viz. $C_{2v}^9 - Pna$ and $C_{2h}^{16} - Pnam$.

The latter group would necessitate either a centre of symmetry or a plane of symmetry in the molecule. A centre of symmetry is ruled out by the chemical formula (see fig. 1a) but it is possible for the molecule to possess a plane of symmetry. However, it is assumed in the discussion of the struc-

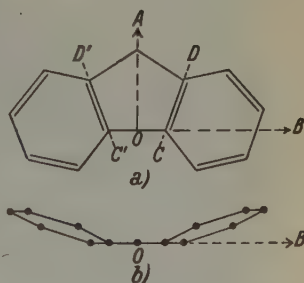


Fig. 1. Fluorene ($C_{13}H_{10}$).

1) Hengstenberg and Mark, Z. Kristallogr. 70 (1929) 289. 2) Krishnan and Banerjee, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) 234 (1935) 265.

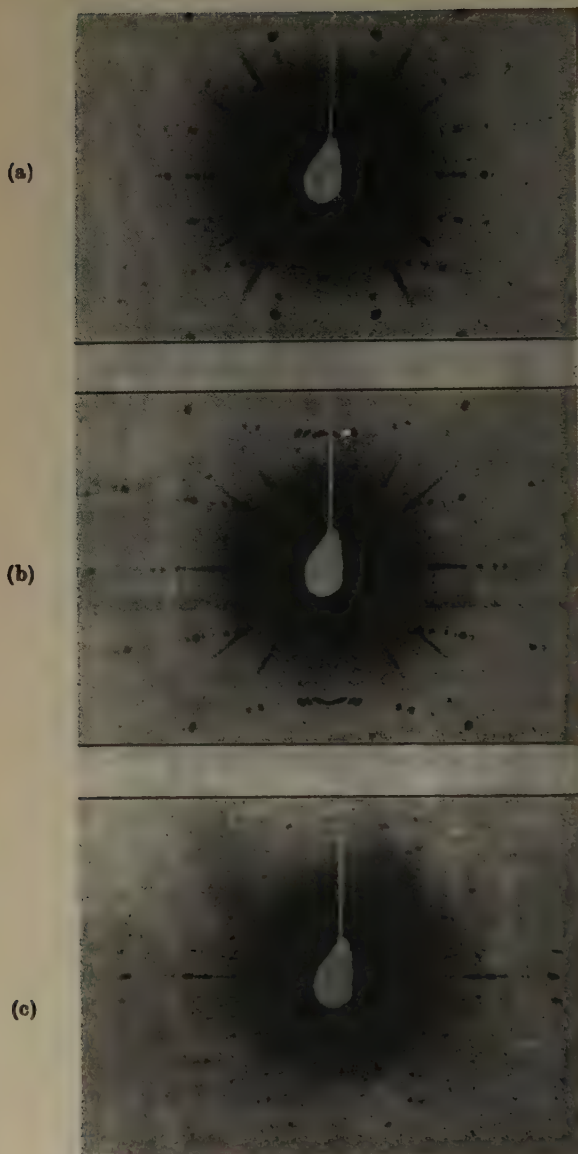


Fig. 2. Rotation photographs of fluorene. (a) about the a axis, (b) about the b axis, (c) about the c axis.

ture given below that the space group is the one in which no molecular symmetry is necessary i. e. C_{2v}^0 — Pna . Actually if the structure suggested below is correct the choice of space group makes practically no difference to the molecular arrangement.

It is difficult to reconcile these results with those of Hengstenberg and Mark¹⁾ as it seems very doubtful if two modifications of this substance can exist both having, within the limits of experimental error, identical unit cell dimensions. In addition it will be seen on comparing the rotation photograph about the a axis shown in fig. 2 (a) with the photograph reproduced in the paper of Hengstenberg and Mark¹⁾ that they are identical except that the former was taken on a plate perpendi-

1) loc. cit.

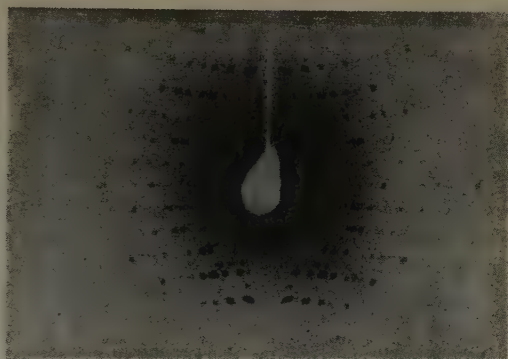
cular to the X-ray beam and the latter on a cylindrical film.

The crystals show positive birefringence with a large optic axial angle. The optic axial plane is (010), β being along b and γ along c . Narasimham¹⁾ gives the following values for the refractive indices of fluorene crystals, $\alpha = 1.396$, $\beta = 1.514$, $\gamma = 1.705$. These values are challenged, however, by Sundararajan in a recent paper²⁾. He gives the following as the correct refractive indices, $\alpha = 1.578$, $\beta = 1.663$, $\gamma = 1.919$. These are all considerably higher than those of Narasimham.

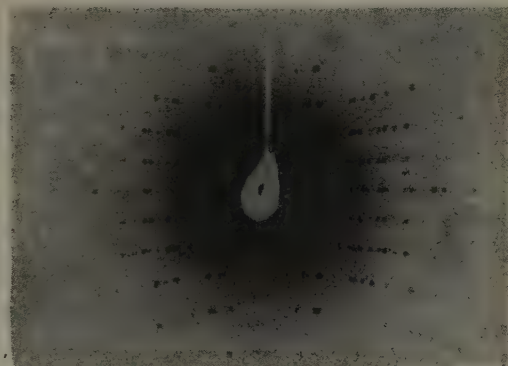
The shape of the fluorene molecule is rather uncertain but it seems likely that the middle carbon

1) Narasimham, Indian J. Physics 6 (1931-32) 233.

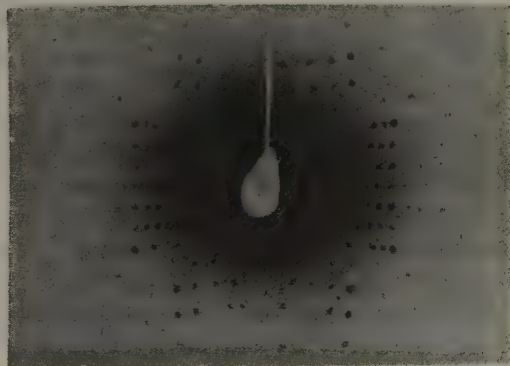
2) Sundararajan, Z. Kristallogr. 93 (1936) 238.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Rotation photographs of fluorenone. (a) about the a axis, (b) about the b axis, (c) about the c axis.

atom, which is fully saturated, will prevent the two aromatic rings from being in line as in diphenyl. It is more probable that the two rings will be pulled out of line as is represented by fig. 1a. The following data are assumed in arriving at a model for the molecule. The carbon — carbon distance in the benzene ring = 1.41 \AA , the distance between the two rings is taken to be 1.48 \AA as in diphenyl¹⁾ and 1.47 \AA is taken as the distance of the aliphatic carbon atom from the aromatic rings. The molecule is in the first instance assumed to be planar. The diameters of the rings are given an inclination of 10° to the line joining the ring. This causes the five-membered ring to have a fairly regular shape and tends to distribute the strain in the molecule. There is no justification for the assumption that the molecule as a whole is planar and it will be shown later that the observed results can best be explained by a non-planar molecule but it is convenient to start with this planar model.

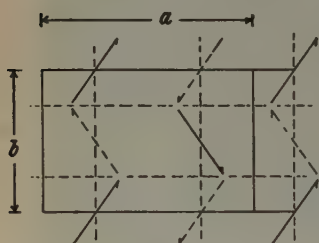


Fig. 4. Projection of unit cell of fluorene on (001) plane. The arrows represent the mean planes of the molecules, those in broken line being half a translation along c . The broken lines parallel to the axes indicate the planes of symmetry.

3.8 \AA between nearest atoms of molecules at $\frac{1}{4}, 0, 0$ and $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; and a distance of 4.5 \AA between nearest carbon atoms of molecules at $\frac{1}{4}, 0, 0$, and $-\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}$. The positive birefringence further suggests that if the molecules are approximately planar their planes must be inclined at a fairly large angle to the a and b axes. An inclination of the plane of the molecule of 35° to the b axis allows of intermolecular distances of from 3.7 \AA to 4.0 \AA between molecules at $\frac{1}{4}, 0, 0$ and $\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, 0$.

As regards the position of the four molecules in the unit cell they must occupy the general positions $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$.

If the point 0 fig. 1 (a) is taken as the representative point of the molecule, the most reasonable positions for the four molecules are as follows:

$$\frac{1}{4}, 0, 0; -\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, \frac{1}{2}, 0.$$

This arrangement is shown in fig. 4.

Several facts such as the direction of γ being along the c axis and the length of this axis suggest that the molecules are lying with their lengths parallel to the c axis.

This allows a distance of approximately

1) Pickett, Proc. Roy. Soc. London (A) 142 (1933) 333.

Krishnan and Banerjee¹⁾ have determined the magnetic anisotropy of fluorene crystals and from the observed values of the crystal susceptibilities have deduced the molecular orientations. Their observations are referred to a monoclinic cell, taking the structure of Hengstenberg and Mark²⁾ but in view of the above X-ray results it is probable that these magnetic data should refer to an orthorhombic cell. The susceptibilities given by the above authors are as follows:

$$\chi_1 = -72.6; \chi_2 = -156.6; \chi_3 = -109.6; \psi = +10.9^\circ.$$

Thus they find, assuming the cell to be monoclinic, that χ_1 is 0.6° from the perpendicular to the (001) plane. Actually if the cell is orthorhombic χ_1 will be along the perpendicular to the (001), i. e. it will be χ_c , the susceptibility along c . Therefore we may rename these susceptibilities as $\chi_a = -156.6; \chi_b = -109.6; \chi_c = -72.6$.

The deductions of Krishnan and Banerjee regarding the orientation of the molecules will not be affected. They assume that the value -72.6 can be identified as K_1 (the susceptibility of the molecule along its length) and further assume that $K_1 = K_2$ (K_2 being the susceptibility perpendicular to K_1 in the planes of the molecule). Therefore since $K_1 + K_2 + K_3 = \chi_1 + \chi_2 + \chi_3$, K_3 (the susceptibility perpendicular to the plane of the molecule) is -193.6 . From these values they calculate the molecular orientation. The length of the molecule is perpendicular to (001) and the plane of the molecule is inclined at $33\frac{1}{2}^\circ$ to the b axis. I am indebted to Dr. K. Lonsdale for pointing out that the formulae of Krishnan and Banerjee are not rigorously correct but the use of a modified formula³⁾ leads, in this particular case, to an identical result for the inclination of the molecular planes.

It will be seen therefore that the magnetic and optical anisotropies and the shape and size of the unit cell agree with the structure put forward above. An examination of the observed intensities of reflection seemed to show that they also supported the structure. In view of these facts it was considered worth while to calculate the intensities of reflection for some of the main planes and compare the values obtained with those observed on the moving film photographs.

The relative intensities of various planes were calculated from the formula

$$I = F^2 \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{\sin 2\theta}$$

where, $|F| = \Sigma fc \sqrt{A^2 + B^2}$

1) loc. cit. 2) loc. cit.

3) Lonsdale, K. and Krishnan, K. S., Proc. Roy. Soc. London (in press).

$$\text{and} \quad A = 4 \cos 2\pi \left(hx - \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky + \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi lz,$$

$$B = 4 \cos 2\pi \left(hx - \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky + \frac{h+k+l}{4} \right) \sin 2\pi lz.$$

f_c = scattering power of carbon atom (values taken from paper by Robertson¹).

The relative intensities of the (00*l*) planes are in reasonable agreement with those calculated, assuming the above structure and a plane molecule, but to explain the (*h*0*l*) planes it is necessary to tilt the length of the molecule 15°–20° from the *c* axis. However, even this change will not explain the strong reflection from the (110) plane. The above arrangement of molecules causes a reflected molecule to be in the centre of the *ab* face of the cell and also causes the projection of others to lie at positions half way along the *a* and *b* axes respectively. This results in the (110) plane being interleaved with a layer of molecules very similar to those in the (110) plane. (See fig. 4.). Thus one would expect a weak reflection from this plane, and the calculated value shows that it should be almost absent, but on the contrary the observed intensity is quite strong.

One can increase the value of the calculated intensity of the (110) plane by moving the identical molecule from the position $\frac{1}{4}, 0, 0$ along the *a* axis, but there is not enough space between the molecules to allow sufficient movement and it will upset the agreement between the calculated and observed intensities of other planes. The only other explanation of the discrepancy seems to be that the molecule is not planar. If the molecule is bent in some way so that the distribution of atoms becomes more asymmetric about the plane (110), the interleaving of this plane becomes less perfect, thus causing the calculated intensity of reflection to be greater. The closest agreement between calculated and observed intensities was obtained by tilting the aromatic rings about the directions *CD* and *C'D'* respectively (fig. 1*a*), at an angle of 20° to the plane of the five-membered ring.

Fig. 1 (*b*) shows the appearance of the molecule viewed along the *OA* direction. Tilting the two rings in opposite directions so that the molecule has a trans configuration instead of the cis configuration proposed here will not satisfy the experimental data. The direction *OB* is now placed perpendicular to the (001) plane and *OA* at 33½° to the *b* axis. It is found that slightly better agreement is obtained when the point *O* of the identical molecule is moved from the position $\frac{1}{4}, 0, 0$

1) Robertson, Proc. Roy. Soc. London (A) 150 (1935) 406.

about 0.2 Å along the *b* axis in the negative direction. Table I gives the observed and calculated values for the main planes. One would not expect the agreement to be very good owing to the uncertainty of the shape of the molecule as well as the uncertainty of its position. Further the observed intensities are estimated only by eye.

Table I. Calculated and Observed Intensities.

(<i>hkl</i>)	sin θ ($\text{CuK}\alpha$)	Observed Intensity	Calculated Intensity	(<i>hkl</i>)	sin θ ($\text{CuK}\alpha$)	Observed Intensity	Calculated Intensity
002	0.081	v. s.	1505	024	0.316	m. s.	95
004	0.163	s.	457	026	0.364	v. v. w.	12
006	0.245	m. s.	96	028	0.424	m.	28
008	0.326	m. s.	57	204	0.186	v. s.	1016
0010	0.408	m.	50	202	0.200	m.	217
0012	0.490	w.	13	203	0.220	m. s.	100
200	0.184	v. s.	2020	204	0.244	a.	27
400	0.368	a.	5	140	0.193	s. +	435
600	0.545	w.	16	240	0.228	s. +	355
020	0.238	m. s.	160	340	0.306	m. s. +	103
044	0.144	a.	4	420	0.286	w.	0
013	0.183	m.	206	220	0.327	w.	32
045	0.245	m. w.	4	320	0.384	m. s.	36
022	0.282	m. w.	30	420	0.455	v. v. w.	14

v. s. = very strong, s. = strong, m. s. = medium strong, m. = medium, m. w. = medium weak, w. = weak, v. w. = very weak, v. v. w. = just visible, a. = absent.

The structure outlined above can only be an approximate one but the variation in intensity of reflection of the observed planes and the other features of the crystals seem to be explained to a first approximation by this structure and any attempt to refine the structure further would be unprofitable without accurate absolute intensity data.

The postulated non-planar structure of the fluorene molecule raises the question of stereoisomerism in substituted derivatives of this compound. Several authors in the past claim to have prepared geometrical isomers of fluorene derivatives, and the results of the present investigation support the possibility of the existence of such isomers and of the existence in addition of optical isomers of unsymmetrically substituted fluorenes. For a summary of previous work on the stereochemistry of fluorene derivatives reference should be made to a paper by Cook and Ball¹⁾ who discuss the bearing of the present results on this problem.

1) Chemistry and Industry 55 (1936) 467.

Fluorenone.

Small prisms of this substance can be obtained showing the forms $\{210\}$, $\{001\}$, $\{102\}$, and crystals also can be obtained elongated along b and tabular on (001) . According to Groth¹⁾ the crystals are orthorhombic bipyramidal with axial ratios,

$c : a : b = .5808 : 1 : .7788$. The names of the axes have been changed from those used by Groth in order that they shall have the same name as the corresponding axes of fluorene. In the unit cell of the latter compound the axes are determined by the convention to

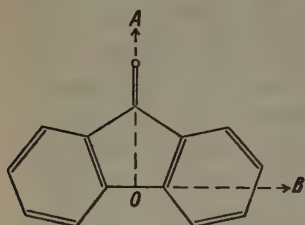


Fig. 5. Fluorenone ($C_{13}H_8O$).

choose the c axis parallel to the dyad axis in the C_{2v} class. If one chooses the axes in this way, the c axis for these two compounds is made the direction of the optic vibration direction γ . No previous X-ray examination appears to have been made of fluorenone.

Single crystal rotation, oscillation and moving film photographs taken about each crystallographic axis give the following data for the orthorhombic cell.

$$a = 16.00 \text{ \AA}, \quad b = 12.50 \text{ \AA}, \quad c = 18.63 \text{ \AA}.$$

The axial ratios are therefore:

$$c/2 : a : b = .582 : 1 : .781.$$

The unit cell contains 16 molecules of $C_{13}H_8O$.

Observed density (Krishnan and Banerjee²⁾) = 1.254

Calculated density = 1.276.

The halvings observed are as follows,

$(0kl)$ halved when k is odd

$(h0l)$ » » l » »

$(h k 0)$ » » h » »

The space group is therefore $Q_h^{15} - Pbca$.

This space group requires 8 asymmetric units in the unit cell to complete the pattern so that in the above unit cell each asymmetric unit can be said to consist of 2 molecules.

The observed intensities of the various planes are given in Table II.

The crystals show positive birefringence with large optic axial angle. β is along b and γ along c , the optic axial plane being (010) .

1) Groth, *Chemische Krystallographie* 5 (1919).

2) loc. cit.

Table II.

hkl	Intensity	hkl	Intensity	hkl	Intensity
002	v. s.	061	a.	708	v. w.
004	s.	062	a.	2010	m.
006	s.	063	v. w.	6010	v. w.
008	m. s.	064	v. w.		
0010	w.	065	a.	210	v. s.
0012	v. v. w.	066	a.	220	m. w.
020	m.	067	a.	230	m. s.
040	m. s.	068	v. w.	240	w.
060	v. v. w.	0611	v. w.	250	a.
200	m.			260	m. w.
400	v. s.	102	s.	270	v. w.
600	m.	202	m.	280	v. w.
800	a.	302	v. w.	410	v. w.
1000	a.	402	a.	420	v. s. +
1200	m. w.	502	v. w.	430	a.
		602	a.	440	a.
021	m.	702	w.	450	w.
022	m. w.	104	s.	460	a.
023	a.	204	w.	470	m. w.
024	w.	304	v. v. w.	610	a.
025	a.	404	a.	620	v. w.
026	w.	504	a.	630	a.
027	a.	604	m. s.	640	a.
028	a.	106	v. w.	650	w.
029	w.	206	a.	660	a.
0215	w.	306	a.	670	a.
041	a.	406	a.	680	v. w.
042	a.	506	m.	810	m. w.
043	v. v. w.	606	v. v. w.	820	m. w.
044	m. w.	108	m.	830	a.
045	m. w.	208	v. v. w.	840	a.
046	m.	308	a.	850	v. w.
047	m. s.	408	w.		

It will be seen that the unit cell dimensions of this compound are similar to those of fluorene except that both the a and the b axes are doubled. The two c axes are almost identical and moreover the variation of intensity of the (00 l) planes is also approximately the same.

The dimensions and shape of the fluorenone molecule will probably be the same as those of fluorene except for the substitution of the oxygen atom for the two hydrogens on the middle atom. This oxygen atom is assumed to be in the same plane as the five-membered ring. The distance

$C = 0$ is taken to be the same as that found by Robertson in benzoquinone¹⁾, viz. 1.14 Å.

The presence in the unit cell of twice as many molecules as the number of asymmetric elements required complicates the problem of determining their position and orientation. If the general positions:

$$x, y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$$

$$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z;$$

are said to refer to 8 of the molecules in the cell, there are still 8 others whose positions are independent of the first set, though the position of one of the second eight molecules having been fixed, the remaining seven are determined by the same symmetry operations. However, although it seems impossible to obtain information from the data available about the detailed structure, a comparison of these data with those of fluorene enables one to limit the possible molecular arrangements.

As is noted above, the c axis of fluorenone is almost the same length as that of fluorene and it has been chosen again as the direction of γ . This agreement together with the similar intensities of the (001) planes makes it clear that the long axis of the molecule (OB fig. 5) must be approximately in the same direction in this compound as in fluorene, i. e. nearly along the c axis. Again, the semi-axes $a/2$ and $b/2$ of fluorenone are almost the same lengths as the corresponding axes a and b of fluorene, suggesting a similar arrangement of molecules along the corresponding axes in the two unit cells. In the space group $Pbca$ one can obtain such

an arrangement with 16 molecules per cell when the molecules are as shown in fig. 6.

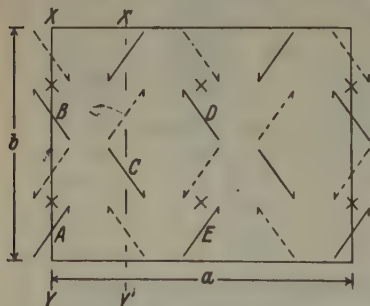


Fig. 6.

Fig. 6. Projection of the unit cell of fluorenone on (001) plane. The centres of symmetry in this diagram are in the plane of the paper and the molecules drawn in full line are $c/4$ above the plane, while those in broken line are $c/4$ below the plane of the paper.

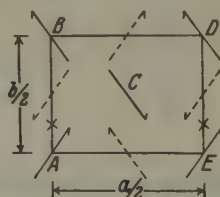


Fig. 7.

Fig. 7. Projection of $\frac{1}{4}$ of the unit cell of fluorenone on (001).

1) Proc. Roy. Soc. London (A) 150 (1935) 406.

If one compares one quarter of this projection, for example the quarter shown in fig. 7, with the cell of fluorene, (fig. 4) it will be seen that they are very similar. Further, the planes (020) and (200) have layers of molecules interleaving them, the (200) by molecules which are equivalent to those in the (020) plane but the molecules interleaving the (020) are not equivalent to those in the (020) plane. Therefore we should expect the (200) plane to be halved exactly but not the (020) plane although the reflection from the latter will be weakened and that from the (040) enhanced to a certain extent. Actually the (200) plane is not exactly halved but the reflection from it is weak compared with the very strong reflection from the (400). In addition the (040) is definitely enhanced at the expense of the (020).

Assuming that the planes of the molecules have similar orientations to the *b* axis as that suggested for fluorene, viz. $30^\circ - 35^\circ$, we find that the pairs of molecules *A* and *C*, *B* and *C*, *C* and *E* are too close together, while the pair *C* and *D* are too far apart. (See Figs. 6 and 7.) That this inclination is the true one is suggested again by the very strong reflection from the (240) and (420) planes. The molecule *C* can be made more or less equidistant from the four surrounding molecules in the same plane in the following manner. The molecules on the line *XY* (fig. 6) can be taken to represent one half of the asymmetric unit and those on the line *X'Y'* the other half. Now leaving one set of molecules (those on the line *XY*) in the positions given above we can move those on the line *X'Y'* independently. If the molecule *C* is moved about 1.0 \AA along the line *CD* towards *D* one finds that the molecules *A*, *B*, *D* and *E* become roughly equidistant from *C* giving intermolecular distances of $3.5 \text{ \AA} - 4.0 \text{ \AA}$. It is assumed here that the molecules on the line *X'Y'* have the same inclination to the *b* axis as the molecules on the line *XY*. This is not necessarily so. Moving one molecule affects the position of the corresponding seven others in the cell to which it is related by symmetry operations.

The magnetic susceptibilities for crystals of this compound have been measured by Krishnan and Banerjee¹). Referred to the above unit cell they are:

$$\chi_a = -129.0; \quad \chi_b = -97.3; \quad \chi_c = -72.1.$$

The value of χ_c is almost exactly the same as the corresponding susceptibility of fluorene. This is further evidence that the length of the fluorenone molecule has the same relation to the *c* axis as in fluorene. Now

1) loc. cit.

if we assume K_1 (the susceptibility of the molecule along its length) = χ_c , and further assume that $K_1 = K_2$, we find that the orientation of the molecular planes to the b axis is exactly the same as in fluorene, viz. $33\frac{1}{2}^\circ$. The first assumption, that $K_1 = \chi_c$, is probably correct but K_2 is almost certain to be different owing to the oxygen atom, so the calculation of orientation from the magnetic data can only be approximate. In the main, however, these results show that the molecular orientations in fluorenone must be similar to those in fluorene, which confirms the conclusions arrived at from a consideration of the X-ray data.

During the course of this work both pure and impure specimens of each substance were investigated. Some very well formed crystals of fluorene and fluorenone were obtained from a solution containing both substances. The fluorene had a very definite yellow tinge and the melting points of each compound were indefinite and considerably below those of the pure substances. However, the dimensions of their respective unit cells and the relative intensity of reflection from the planes observed were identical with the data obtained using crystals of the pure specimens. The measurements recorded were made with pure specimens of fluorene and fluorenone of the correct melting points. In the case of the hydrocarbon particular attention was paid to the question of purity, as fluorene of coal tar origin is known to contain phenanthrene which is readily detected spectroscopically¹). The fluorene used for crystallographic examination was prepared by catalytic hydrogenation of fluorenone-oxime²) and a spectroscopic examination by Miss E. Roe showed no trace of phenanthrene absorption bands.

I am indebted to Professor J. W. Cook for supplying the material for this investigation and for the information given in the above paper regarding the purity of the specimens. I also wish to thank Dr. K. Lonsdale for some helpful discussions.

Summary.

The crystal structure of fluorene and fluorenone has been investigated by X-ray methods. In each case the crystals are orthorhombic, the unit cell of fluorene containing 4 molecules and that of fluorenone 16 molecules. It was found that the presence of impurities in crystals of each compound made no difference, within the limits of experimental

1) Compare Askew, J. chem. Soc. London 1935, 512.

2) Cook and Hewett, J. chem. Soc. London 1936, 65.

error, to the unit cell dimensions or to the intensity of reflection. The intensities of reflection from the main planes of fluorene crystals have been calculated and compared with those observed. As a result it is concluded that the fluorene molecule is not planar but that the two aromatic rings are inclined to the plane of the middle five-membered ring. The structures derived from the X-ray results are shown to be in agreement with the optical and magnetic anisotropies. The structure of fluorenone bears a strong resemblance to that of fluorene.

The Research Institute, The Royal Cancer Hospital (Free),
London, S.W. 3.

Received 15. June 1936.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Über die Bestimmungstabellen für Kristalle.

Von J. D. H. Donnay in Baltimore.

Unter diesem Titel ist vor kurzem in der Zeitschrift für Kristallographie (A) 93, (1936) 321—367, eine wichtige Arbeit von A. K. Boldyrew und W. W. Doliwo-Dobrowolsky erschienen, in welcher die Verfasser um eine Kritik von Fachgenossen bitten. In dieser Notiz werden einige Berichtigungen vorgeschlagen.

1. In Anbetracht der möglichen Kristallaufstellungen halte ich es für wichtig, den Unterschied zwischen der Barkerschen Aufstellung, der Strukturaufstellung und der morphologischen Aufstellung klarzumachen. (a) Die Barkersche ist sicher durchaus formal und nur ein Werkzeug zur Kristallbestimmung. (b) Die Strukturaufstellung kann, meiner Meinung nach, nur auf folgende Weise erreicht werden: 1. röntgenographische Bestimmung des Bravais'schen Gitters (d. h. der Translationsgruppe); 2. konventionelle Wahl einer Zelle nur Definition dieses Gitters (gewöhnlich die Zelle mit den kürzesten Abständen, welche auch die maximale Symmetrie des Gitters besitzen soll) und Wahl (ebenso konventionell) einer Orientierung dieser Zelle. (c) Die morphologische Aufstellung ist auf morphologischer Grundlage zu finden. Mehrere Methoden sind vorgeschlagen worden, um die Diskussion der vorhandenen Kristallformen und Kombinationen durchzuführen, u. a. das Bravais'sche Gesetz in verschiedenen Formen. V. Goldschmidt's Gesetz der Komplikationen, Fedorow's Methode der Ermittlung der richtigen Aufstellung, Ungemach's Reihen (*séries primaires et secondaires, simples et doubles*), z. B., sind nur besondere und z. T. unvollständige Formen des Bravais'schen Gesetzes, dessen Wert (als eine erste Annäherung) der große französische Kristallograph G. Friedel so überzeugend bewiesen hat. Solche Diskussionen vorhandener Flächen und ihrer relativen Wichtigkeit (Größe, Persistenz, usw.) führt zu einem Gitter welches man sicher »morphologisch« nennen kann. Als Antwort zur Bemerkung von B. und D.D. (S. 329, b) möchte ich hervorheben, daß Donnay und Mélon diesen Ausdruck nur in diesem Sinne angewandt haben. Die Wahl und die Orientierung einer elementaren Zelle des morphologischen Gitters sind natürlich ebenso konventionell wie im Falle des Strukturgitters. In der Barkerschen Aufstellung ist nicht nur die Wahl (und Orientierung) der Zelle, sondern auch die des Gitters konventionell. Eine Diskussion der oben erwähnten Gitter findet sich in: Donnay, Tunell und Barth: Various modes of attack in crystallographic investigation, Amer. Mineral., 19, (1934) 437—458.

2. B. und D.D. bemerken (S. 332) daß von den 6 Barkerschen Winkeln, im günstigen Falle, nur 4 mit dem Goniometer gemessen werden können. Die russischen Autoren verstehen darunter offenbar meßbar mit einer einzigen Einstellung des zweikreisigen Goniometers, da alle Winkel mit mehreren Einstellungen irgendeines Goniometers gemessen werden können. Es ist richtig, daß mit dem zweikreisigen Instrument und einer einzigen Einstellung und, wenn $c(001)$ nicht in Polarstellung ist, nur 2 Barkersche Winkel eines

triklinen Kristalles zu messen sind, nämlich $\varphi(110)$ und $\varphi(100)$. Ein Vorteil der Barkerschen Methode ist, daß ein zweikreisiges Instrument entbehrlich ist; mit dem einkreisigen Goniometer können alle Barkersche Winkel gemessen werden (in drei Zonen), angenommen daß die hierzu notwendigen Flächen vorhanden sind.

3. Das Datum der Veröffentlichung der Donnay-Mélon Bestimmungstabellen für tetragonale Kristalle ist irrtümlich als 1935 gegeben (S. 332 und 366). Diese Arbeit erschien Oktober 1934, in Nr. 11 der Johns Hopkins University Studies in Geology (Baltimore, The Johns Hopkins Press, \$ 2.50). Die verschickten Separata lassen das Datum nicht erkennen und die Veröffentlichung ist schwer zugänglich, woraus sich der Irrtum leicht erklärt.

4. Bezüglich der von B. und D.D. erwähnten Nachteile derselben Tabellen, möchte ich bemerken daß: (a) Tabellen nach Barker's Methode (Definitionsgemäß!) die Barkersche Aufstellung beibehalten müssen. (b) Absichtlich waren die Minerale weggelassen, mit Ausnahme der künstlich erzeugten, und für diese wurden nur die Formenkombinationen der künstlichen Kristalle betrachtet. Ein Vorteil dieses Vorgehens ist, daß es unnötig ist, einen künstlichen Kristall in zwei verschiedenen Tabellen (oder Schlüsseln) zu suchen, wie in der B.-D.D. Methode. Ich glaube, die goniometrische Bestimmung ist am nützlichsten für künstliche Kristalle, weil es sich hier um eine Wahl zwischen sehr vielen Stoffen handelt, deren physikalische Eigenschaften oft nur unvollkommen bekannt sind. Die goniometrische Analyse ist bei Mineralen weniger wichtig, da bei diesen zahlreiche andere, bestimmende Kriterien angewandt werden können. Die Ausführbarkeit der Barkerschen Methode ist jedoch für Minerale nicht ausgeschlossen, obgleich zugegeben werden muß, daß die große Zahl beobachteter Formenkombinationen die Bestimmungstabellen mit vielen wiederholten Eintragungen belasten würde. (c) Die Anregung der russischen Autoren, die chemische Zusammensetzung aller Stoffe anzugeben, ist zweifellos vortrefflich. Die chemischen Formeln für die von Groth beschriebenen Stoffe wurden in den Donnay-Mélon Tabellen ausgelassen, weil an Umfang (und Geld!) gespart werden mußte.

5. Es ist richtig, daß die Barkersche Bestimmung eines Stoffes unmöglich würde, wenn der gemessene Kristall zu einer in den Tabellen nicht vorhandenen Aufstellung führen würde. Darum haben wir vorgeschlagen, außer allen in der Literatur beschriebenen Kombinationen, auch jene der Hauptformen allein (Habitusflächen, im Sinne von B. und D.D.) in die Tabellen einzutragen, unabhängig davon, ob sie wirklich beobachtet worden waren oder nicht. Man darf hoffen, daß auch bei einer neuen Kombination die Habitusformen in der Mehrzahl der Fälle konstant bleiben werden.

6. B. und D.D.s Diskussion der astronomischen Zahl, $N_n = 2^n - 1$, der möglichen Kombinationen für eine Kristallspezies mit n schrägen Formen ist wohl eine humoristische Erwiderung zu Haars Abschätzung des Umfangs (47000 Karten) der Boldyrewschen Tabellen. Als Anklage gegen die Barkersche Methode ist sie aber von geringer Bedeutung. Mathematisch mögliche Kombinationen sind weder immer physikalisch möglich noch wahrscheinlich! Wie oft wird eine sekundäre Form (sogenannte Akzessorie) als einzige schräge Form vorhanden sein? Tabellen, die solche »mathematisch

möglichen« Kristallkombinationen bestimmen könnten, würden nie die Gelegenheit haben, es in der Anwendung zu tun. Ihre Bestimmungsfähigkeit ist deshalb wenig größer als jene der Barkerschen Tabellen, welche nur kristallographisch wahrscheinliche Kombinationen enthalten. Mehrfache Eintragungen in den Donnay-Mélon Tabellen für tetragonale Substanzen sind nicht häufig. Von 387 Substanzen, für welche der Klassifikationswinkel berechnet werden kann, sind 302 nur je einmal eingetragen, 67 brauchen 2 Eintragungen, nur 15 brauchen 3, 4 Eintragungen endlich ist das Maximum, welches nötig ist, und zwar für 3 Spezies. Mit anderen Worten im Mittel genügt 1,27 Eintragung per Substanz. Die Summe aller aufgeführten Stoffe ist 456, für welche 582 Eintragungen gebraucht werden, also 1,27 per Substanz!

7. Abgesehen von ihrer (vielleicht mehr theoretisch als praktisch bedeutsamen) größeren Bestimmungsfähigkeit, besitzt die Bestimmungsmethode von Boldyrew und Doliwo-Dobrowolsky nicht nur Nachteile gegenüber der Barkerschen, sondern auch einige reelle Vorteile, so z. B., daß eine besondere kristallographische Methodik für die Diagnose vermieden wird und eine gewisse Leichtigkeit in der Herstellung der Tabellen. Alle Kristallographen werden sich freuen über den Entschluß der russischen Fachgenossen, ihre Tabellen fortzusetzen und erwarten ihr Erscheinen mit großem Interesse.

The Johns Hopkins University, Baltimore, Md., U.S.A.

Eingegangen den 9. Juni 1936.

Die Kristallstruktur des Rubidium-Sulfids Rb_2S .

Von K. May.

(Mitteilung aus der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.)

Die Gitterstruktur der Oxyde, Sulfide, Selenide und Telluride des Lithiums, Natriums und des Kaliums sind Gegenstand einer Untersuchung von E. Zintl und Mitarbeitern¹⁾ gewesen. Sie fanden für die genannten Verbindungen Fluoritstruktur. Verfasser hat eine gleiche Untersuchung an den Sulfiden, Seleniden und Telluriden des Rubidiums und des Cäsiums vorgenommen²⁾. Einkristalle für Drehkristallaufnahmen standen nicht zur Verfügung. Die nach dem Debye-Scherrer-Verfahren hergestellten Aufnahmen führten nur im Falle des Rb_2S zum Ziele. Das Gitter ist kubisch flächenzentriert, der Elementarkörper enthält 4 Formelgewichte Rb_2S . Die Flächenzentrierung und die Zähligkeiten 4 und 8 lassen nur die Raumgruppen $O_h - Fm\bar{3}m$, ferner $T_d^2 - F\bar{4}3m$ und $T^2 - F23$ zu, von denen die erste erfahrungsgemäß die wahrscheinlichste ist. Die für den Fall des Fluoritgitters berechneten Intensitäten stimmen auch gut mit den gefundenen überein. Die übrigen untersuchten Verbindungen zeigen niedrigere Symmetrie.

1) Zintl, E., Harder, A., u. Dauth, B., Z. Elektrochem. 40 (1934) 588—593.

2) Die Bereitstellung der Proben verdanke ich Herrn A. Bergmann, aus dessen Dissertation — Breslau 1936 — Einzelheiten über die Herstellung und Behandlung der Proben zu ersehen sind.

Tabelle.

Filmdurchmesser 57,4 mm, Stäbchendicke 0,5 mm, Kupferstrahlung mit Nickelfilter.

$\theta^1)$	hkl	$\sin \theta$ gef.	$\sin \theta$ ber.	I gef.	I ber.
11,5 ($10^\circ 21'$)	1 1 1	0,179	0,174	0,5	0,6
13,22 ($11^\circ 54'$)	2 0 0	0,206	0,202	5	5,4
18,61 ($16^\circ 45'$)	2 2 0	0,288	0,285	10	10
21,83 ($19^\circ 39'$)	3 1 1	0,336	0,334	0,3	0,3
22,82 ($20^\circ 32'$)	2 2 2	0,351	0,349	2	1,7
26,50 ($23^\circ 51'$)	4 0 0	0,404	0,403	2	1,7
29,20 ($26^\circ 17'$)	3 3 1	0,443	0,439	0,1	0,1
29,70 ($26^\circ 44'$)	4 2 0	0,450	0,450	3	2,2
32,82 ($29^\circ 32'$)	4 2 2	0,493	0,493	5	3,4
— —	5 1 1	—	—	—	0,15
38,45 ($34^\circ 36'$)	4 4 0	0,568	0,569	< 2	1,2
— —	5 3 1	—	—	—	0,1
41,05 ($36^\circ 57'$)	$\left\{ \begin{matrix} 6 0 0 \\ 4 4 2 \end{matrix} \right\}$	0,601	0,604	< 2	1
43,80 ($39^\circ 25'$)	6 2 0	0,635	0,636	3	1,7
— —	5 3 3	—	—	—	0,05
46,60 ($41^\circ 97'$)	6 2 2	0,668	0,667	0,5	0,8
49,00 ($44^\circ 06'$)	4 4 4	0,696	0,697	0,5	0,5

Es gilt

$$\sin \theta = \frac{1,539}{2 \cdot 7,65} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

d. h. die Kantenlänge des Elementarkörpers beträgt 7,65 Å. Die Intensitäten berechnen sich aus der Gleichung:

$$I = H \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot (S)^2$$

H = Flächenhäufigkeit

$$S = (1 + e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (k+l)} + e^{\pi i (h+l)}) \cdot \left[S + Rb \left(e^{2\pi i \frac{(h+k+l)}{4}} + e^{-2\pi i \frac{(h+k+l)}{4}} \right) \right],$$

unter S und Rb sind hierin die Atomformfaktoren des S und des Rb zu verstehen.

Die relativen Maßzahlen für die Intensitäten sind so dargestellt, daß die stärkste Linie (220) in beiden Fällen die Zahl 10 erhält. Die Zahlen I gef. sind geschätzt. Die gute Übereinstimmung zwischen den geschätzten und den berechneten Intensitäten beweist das Vorliegen der Raumgruppen $O_h - Fm3m$ (Fluoritstruktur).

Die mit Hilfe des Gitterabstandes berechnete Dichte ergibt sich zu 2,99 gegenüber der gefundenen von 2,912²⁾.

1) Wir benutzen hier die »technische« Winkelteilung; der rechte Winkel hat bei ihr 100° . Die θ -Werte in der alten Gradeinteilung sind in Klammern angegeben. 2) Rengate, E., u. Costeanu, N., C. R. 158, S. 946 bzw. C. C. 1914. I₂ S. 1735.

Eingegangen den 26. Mai 1936.

Zur Struktur des Baddeleyits ZrO_2 .

Von St. v. NÁRAY-SZABÓ in Szeged (Ungarn).

Die Zelle und Raumgruppe dieses monoklinen Minerals sind aus der Arbeit von K. Yardley¹⁾ bekannt. Danach sind die Kantenlängen:

$$\begin{aligned} a &= 5,21 \text{ \AA}, \\ b &= 5,26 \quad \beta = 80^\circ 32', \\ c &= 5,37 \end{aligned}$$

Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/c$. In dieser Zelle befinden sich 4 Formeleinheiten ZrO_2 .

K. Yardley hält die Struktur für eine deformierte Flußspatstruktur und setzt sowohl die 4 Zr -Ionen, wie die 8 O -Ionen in allgemeine Punktlagen mit nicht näher bestimmten Koordinaten, wo xyz für Zr nahezu 000, für die zwei Gruppen von O nahezu $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ sein sollten (in einer Aufstellung mit dem Koordinatenanfangspunkt $\frac{1}{4}0\frac{1}{4}$ bezogen auf ein Symmetriezentrum).

Zirkondioxyd ist unzweifelhaft eine Ionenverbindung. Man sieht das bereits aus den Abmessungen der Zelle, deren Kanten fast genau zweimal den Durchmesser des Sauerstoffions (2,66 Å) betragen. Das Volumen eines O^{2-} -Ions ist im Baddeleyit 18,4 Å³, im dichtgepackten Olivin 18,2 Å³, im kubischen Zirkondioxyd (Flußspatstruktur) 18,5 Å³. Es muß also eine nahezu dichteste kubische Packung von Sauerstoffionen vorliegen. Man sieht aus den Intensitäten, daß eine fast flächenzentrierte Struktur vorhanden ist, da die Flächen mit gemischten Indizes (400), (014), (024), (330), (042) usw. sehr schwach reflektieren; s. Tab. I (nach K. Yardley). Das Streuvermögen der Zr^{+4} -Ionen ist bei jedem Reflexionswinkel ausschlaggebend; diese Ionen müssen also zum mindesten eine flächenzentrierte Anordnung haben. Das kann aber²⁾ nur so realisiert werden, wenn sie in Symmetriezentren gesetzt werden. In der Nähe von Symmetriezentren können sie nicht sein, da sie sonst einander durchschneiden würden (der Durchmesser von Zr^{+4} ist etwa 1,7 Å); wären sie also nicht im Symmetriezentrum, so müßten sie davon wenigstens um 0,85 Å entfernt sein. Das gäbe aber schon ganz verschiedene Intensitäten.

Wir können also festsetzen, daß die Zr^{+4} -Ionen in den Symmetriezentren 000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ liegen³⁾. Jetzt können wir die Koordinaten der Sauerstoffionen aus den Intensitäten und räumlichen Betrachtungen ableiten.

Diese Sauerstoffionen müssen auch nahezu, aber nicht genau flächenzentriert angeordnet sein. Mit zwei Gruppen allgemeiner Lage xyz kann man das realisieren. Damit die $Zr-O$ -Abstände die entsprechenden Werte

1) Min. Mag. 21 (1926) 168.

2) Abgesehen von den Punktlagen $\frac{1}{4}0\frac{1}{4}$ resp. $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, welche K. Yardley für die Zr -Ionen als angenäherte Positionen wählte.

3) Koordinatenanfangspunkt in einem Symmetriezentrum.

(etwa 2,2 Å) annehmen, müssen die Koordinaten der zwei *O*-Gruppen nahezu, aber nicht genau $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ betragen. Nun kann man durch Probieren diejenigen Werte bestimmen, welche mit den experimentellen Intensitäten am besten zusammenpassen. Auf diese Weise findet man, daß mit den Werten für *O*_I: *x* = 0,200, *y* = 0,220, *z* = 0,210 und für *O*_{II}: *x* = 0,288, *y* = 0,750, *z* = 0,210 eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten *F*-Werten und den gefundenen Intensitäten erhält (nach der Pulveraufnahme von K. Yardley).

Folgende Werte wurden benutzt:

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
<i>F</i> (Zr)	32,1	27,1	21,2	17,1	13,7	11,7
<i>F</i> (O)	8,0	5,8	4,0	2,8	2,0	1,5

Tabelle I. Berechnete *F*-Werte und gefundenen Intensitäten für *ZrO*₂(*CuK*_α).

Indizes	$\sin \theta$	<i>F</i>	Intensität beob.	Indizes	$\sin \theta$	<i>F</i>	Intensität beob.
100	0,1517	17	—	300	0,4550	—26	m.
011	2087	1	s.	202	4558	196	
110	2120	2		122	4604	14	—
111	2434	120	s. st.	221	4639	5	m.
111	2719	105	st.	013	4652	—2	
002	2940	64	m. st.	113	4663	82	—
020	2964	62		031	4682	—2	
200	3019	69	m. s.	130	4697	—3	m.
102	3078	10	—	311	4782	82	s. s.
012	3292	3	s.	310	4785	—2	—
021	3308	—15		212	4793	—2	
120	3329	12	—	131	4846	75	—
210	3363	3	m.	222	4868	83	m. s.
112	3417	—5		302	4995	—7	
211	3464	—4	m.	131	4996	88	s.
102	3523	31		113	5113	82	
121	3537	0	—	213	5134	9	—
121	3800	—4	—	312	5210	—1	—
112	3822	5	m. s.	311	5221	79	s.
202	3861	115		023	5313	4	s. s. ?
211	3865	—3	m. st.				
022	4175	119					
212	4233	16	m. st.				
220	4241	119					
122	4273	0	—				
221	4312	5					

Tabelle II. Relative Intensitäten gemessen am Spektrometer nach K. Yardley.

Indizes	Ordnung	I	II	III	IV	V	VI
100	Int. gem.	1	20	4	10	5	2
	<i>F</i> ber.	17	69	-26	79	16	.48
101	Int. gem.	0	4	0	1	0	—
	<i>F</i> ber.	0	106	0	45	0	—

(Nur die Intensitäten derselben Reihe können verglichen werden).

Die Koordinaten der Ionen im Baddeleyit sind also: $4Zr$ in 000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $4O_I$ in 0,200; 0,220; 0,210 und $4O_{II}$ in 0,288; 0,750; 0,210.

Szeged, Theoretisch-physikalisches Institut der Universität.

Eingegangen den 4. Juni 1936.

Bücherbesprechungen.

W. Walter Meißner, **Chemischer Grundatlas**. Universitätsverlag von Robert Noske, Leipzig 1935. Ein Handbuch für den Unterricht in geschichtlicher, technischer, anorganischer und allgemeiner Chemie einschließlich der Mineralogie, auf 30 Karten nebst 15 Tabellen und 345 Abbildungen. Kart. RM 2.85.

Der erste Teil bringt eine bildliche Sammlung der bekanntesten Chemiker sowie zahlreicher der von ihnen benützten grundlegenden Apparaturen. Der zweite Teil veranschaulicht eine Reihe wichtiger technisch-chemischer Vorgänge. Im dritten Teil wird versucht, Haupteigenschaften des periodischen Systems der Elemente in farbigen tabellarischen Zusammenstellungen einzuprägen. Gerade durch die Illustration bietet diese empfehlenswerte Darstellung mannigfache Anregung. Der Referent möchte jedoch wünschen, daß im zweiten Teil etwas näher auf die physikalisch-chemische Bedeutung der Prozesse eingegangen würde. So ist beispielsweise im Abschnitt Portlandzement kaum etwas über die Klinkerzusammensetzung und deren Einfluß auf das Verhalten des Zementes ausgesagt. Auch der Abbindevorgang wird chemisch nicht näher charakterisiert. Angaben in dieser Hinsicht hätten unbedingt das Verständnis für die chemische Großindustrie gefördert.

P. Niggli.

J. P. Arend, **Atombildung und Erdgestaltung**. Das kausal-unitarische Weltbild. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1936. XV und 101 Seiten. Preis brosch. RM 11.—.

Schriften wie diese kann man nicht kritisch besprechen. Die Forscher die sich bemühen, aus der Fülle der Tatsachen eine neue Synthese aufzubauen, ohne die Tatsachen zu vergewaltigen, haben den Mut nicht gefunden, die Geistesarbeit ihrer Vorgänger wohl als ehrwürdig, jedoch als null und nichtig zu erklären. Sie sind daher von vornherein gegenüber den Verfassern derartiger Arbeiten im Nachteil. Jedermann weiß, daß die Geschichte der Naturwissenschaften eine Geschichte von Irrtümern ist. Aber man versucht dabei zu lernen und Altes erst zu stürzen, nachdem man es vollinhaltlich zu erfassen gesucht hat. Wie leicht kann man sich doch die Verulkung älterer wissenschaftlicher Forschung machen, wenn man verzichtet, sie auch nur in ihrer primitivsten Form richtig darzustellen. Z. B.: Wie häufig ist schon diskutiert worden, wie die Trennung der Eruptivgesteine in Tiefen- und Ergußgesteine aufzufassen ist, welches die Beziehungen von Erstarrungs-ort zu Struktur und Textur sind. Der Verfasser jedoch sagt kurzweg: »Nach dem jeweiligen Standort kann man aber Gesteine ebensowenig rubrizieren, wie man Neger, die sich zufällig in Europa aufhalten, als Kaukasier ansprechen kann«. Vergleiche hinken meistens, es gibt aber auch solche, denen Krücken nicht mehr helfen können. Oder es werden wenige bezweifeln, daß die Erzlagerstättenlehre sich redlich bemüht hat, Zusammenhänge im Großen und Kleinen aufzudecken, der Verfasser läßt alles beiseite, erst »sein Schlüsselpaß in alle Türen«, erst seine Ergebnisse »werden von großer wirtschaftlicher Tragweite sein, da sie die wissenschaftliche Fundamentierung der

Erzlagerstättenkunde bestimmen. Wenn jemand ohne Begründung das Bisherige auf die Seite schiebt, hört die Diskussion auf. So bleibt nichts übrig als der Hinweis, daß man mancherlei »Neuartiges« durch das Buch selbst auf sich einwirken lassen kann. Damit indessen über die Darstellungsart Klarheit besteht, sei folgender Passus aus dem Vorwort zitiert: »In die Entwicklung des deterministischen Weltbildes webt sich ungewollt ein peremptorischer Unterton, der einen Eindruck von Überhebung erwecken könnte. Diese Auffassung möchte ich nicht aufkommen lassen, und deshalb bitte ich den gütigen Leser hier um Entschuldigung, wenn die Widersprüche zwischen der deterministischen Formulierung und ehrwürdig-verdienstvollen, aber veralteten Anschauungen infolge meiner Ausdrucksweise allzu schroff in Erscheinung treten. Es wäre aber auch der Erkenntnis nicht gedient, wollte man die Klarheit der Ableitungen durch eine unwissenschaftliche Rücksichtnahme verschleiern. Schon beim Untertitel mußte man auf die Formulierung: Ein kausal unitarisches Weltbild verzichten, weil diese Fassung den Eindruck hätte erwecken können, daß mehrere kausale Weltbilder dieser Art möglich wären. Logischer ist es somit, dem Leser durch einen ungeschmückten Determinismus die Gewähr dafür zu geben, daß es sich bei dem von mir entworfenen Weltbilde um eine neutrale, von jeglicher Bindung an Clan- oder Interessensphären unbelastete Erkenntnis handelt. Nur dann wird auch der Leser den nötigen Abstand gewinnen, um in dieser Darstellung nicht die Widersprüche der herrschenden Ansichten, sondern die Ergebnisse eines deterministisch allumfassenden Weltbildes zu sehen«.

P. Niggli.

J. C. Poggendorff's biographisch-literarisches Handwörterbuch für Mathematik, Astronomie, Physik mit Geophysik, Chemie, Kristallographie und verwandte Wissensgebiete. Bd. VI: 1923 bis 1931. Herausgegeben unter Mitwirkung verschiedener Akademien von der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig. Redigiert von Prof. Dr. H. Stobbe. I. Teil A—E. Verlag Chemie G. m. b. H. Berlin 1936. LXXII und 696 Seiten. Preis broschiert RM 85.—.

Dieses großangelegte Werk enthält Daten von 8300 Fachgelehrten mit meist recht vollständigen Publikationsverzeichnissen des Zeitabschnittes 1923 bis 1931. Es leistet dadurch als Nachschlagewerk der Forschung ausgezeichnete Dienste. Mehr als 3500 Zeitschriften sind berücksichtigt worden. Die — wie Stichproben zeigen — sorgfältige Arbeit muß den deutschen Akademien aufs wärmste verdankt werden. Schwierig war wohl vor allem die Abgrenzung gegenüber den geologischen und biologischen Wissenschaften. Soweit nach dem I. Teil beurteilt werden kann, ist sie indessen im ganzen gut gelungen, obgleich gerade für mineralogische Arbeiten und Forscher die Grenzstellung sich besonders bemerkbar macht. Alles in allem ein Standardwerk, das die Tradition des Handwörterbuches von Poggendorff ehrenvoll fortsetzt.

P. Niggli.

Strukturbericht: Titelsammlung.

(1. Juni 1936 bis 30. Juni 1936.)

Bearbeitet von P. Niggli und W. Nowacki.

I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

J. H. de Boer and E. J. W. Verwey, Energy and structure of the molecules of the alkaline earth oxides. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 55 (1936) 443—450. — *Berechnung der Gitterenergien von BeO, MgO, CaO, SrO und BaO bei Annahme eines exponentiellen Abstoßungsgesetzes.*

A. K. Boldyrev, Über die Bezeichnung polymorpher Modifikationen. *Mineral. petrogr. Mitt. (NF)* 47 (1936) 517 bis 522. — *Gegenüberstellung der versch. Bezeichnungsweisen.*

□ R. Brauns, Mineralogie. Sammlung Göschel Nr. 29, 7., verb. Aufl., 146 S., 132 Abb., W. de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig. 1936.

P. P. Ewald und E. Schmid, Die optische und die Interferenz-Totalreflexion bei Röntgenstrahlen. I. *Z. Kristallogr.* 94 (1936) 150—164, 11 Fig. — *Definition und Untersuchung der beiden Reflexionen.*

□ C. Hermann, O. Lohrmann und H. Philipp, Strukturbericht Band II, 1928—1932. (*Z. Kristallogr. Ergänzungsband II*) Heft 1. 1936. — *Anfang der Typenbeschreibung anorganischer Verbindungen.*

W. P. Kelley, Hans Jenny, and S. M. Brown, Hydration of minerals and soil colloids in relation to crystal structure. *Soil Sci.* 41 (1936) 259—274. — *Art der Kristallwasserbindung untersucht.*

J. Leonhardt, W. Borchert, Gitterbeschaffenheit und Wachstum im Umschlagsgebiet polymorpher Substanzen,

speziell von Kaliumnitrat. *Naturwiss.* 24 (1936) 412—413. — *Polymorphie von KNO₃.*

Modern structural chemistry. *J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind.* 55 (1936) 434—435. — *Allg. Überblick.*

A. Müller, The van der Waals potential and the lattice energy of a $n\text{-CH}_3$ chain molecule in a paraffin crystal. *Proc. Roy. Soc. London [A]* 154 (1936) 624—639, 3 Fig. — *Berechnung des van der Waalschen Potential einer CH₃-Gruppe in einem Paraffinkristall mittelst London's Theorie.*

Th. Neugebauer, Über die Berechnungen der höheren Näherungen der Polarisationsenergie im Kristallgitter. *Z. Physik* 100 (1936) 534—538. — *Energetische Berechnung für KCl.*

J. Orcel, *Revue de cristallographie. Rev. gén. Sci. pures appl.* 47 (1936) 68—77, 3 Fig. — *Allg. Übersicht.*

A. L. Patterson, The determination of the size and shape of crystal particles by X-rays. *Physic. Rev.* 49 (1936) 884. [*Proc. Amer. Physic. Soc.*] — *Anwendung der Fourieranalyse.*

H. T. Plasencia, Nuevas medidas espectrográficas de la calidad y homogeneidad de los rayos de Roentgen. I. Generalidades sobre la técnica. [Neue spektrographische Messungen über die Qualität und Homogenität von Röntgenstrahlen. I. Allgemeines über die Technik.] *An. Soc. españ. Física Quim.* 34 (1936) 402—413, 6 Fig. — *Spektr. Untersuchung.*

S. O. Rice, Analysis of broadening of X-ray reflections by strains. *Physic. Rev.*

49 (1936) 862. [Proc. Amer. Physic. Soc.] — *Theor. Abh.*

H. H. Roseberry and J. A. Bear-den, Effects of chemical combination on the widths and asymmetries of X-ray lines. *Physic. Rev.* 49 (1936) 884—885. [Proc. Amer. Physic. Soc.] — *Spektroskopische Untersuchung.*

E. Schmid, Die optische und die Interferenz-Totalreflexion bei Röntgenstrahlen. II. *Z. Kristallogr.* 94 (1936) 165—196, 10 Fig. — *Quantitative Untersuchung der Arbeit I* (P. P. Ewald und E. Schmid).

F. Seitz, A matrix-algebraic development of the crystallographic groups. IV. *Z. Kristallogr.* 94 (1936) 100—130. — *Math. Abh.*

G. R. Stibitz, Energy and lattice spacing in strained solids. *Physic. Rev.* 49 (1936) 862—863. [Proc. Amer. Physic. Soc.] — *Theor. Abh.*

E. J. W. Verwey and J. H. de Boer, Molecular energy of alkali halides. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 55 (1936) 431—443. — *Berechnung der Gitter- und Molekülenergien der Alkalihalogenide.*

B. E. Warren, Small angle X-ray scattering. *Physic. Rev.* 49 (1936) 885. [Proc. Amer. Physic. Soc.] — *Anwendung auf Teilchengrößenbestimmung.*

2. Flüssigkeiten.

3. Apparate und Methodik.

R. F. Boyer and C. Nusbaum, A Seemann-Bohlin X-ray camera for high temperatures. *Physic. Rev.* 49 (1936) 884. [Proc. Amer. Physic. Soc.] — *Apparatsbeschreibung.*

M. J. Buerger, An apparatus for conveniently taking equi-inclination Weissenberg photographs. *Z. Kristallogr.* 94 (1936) 87—99, 6 Fig. — *Apparatsbeschreibung.*

W. P. Davey, The McLachlan machine for drawing pole-figures. *Physic. Rev.* 49 (1936) 886. [Proc. Amer. Physic. Soc.] — *Apparatsbeschreibung.*

J. Garrido, Nota sobre la interpretación de los diagramas Weissenberg. [Bemerkung über die Interpretation von Weissenberg-Diagrammen.] *An. Soc. españ. Física Quim.* 34 (1936) 399—401, 3 Fig., 1 Netz. — *Graphische Methode zur Konstruktion des polaren Gitters aus Weissenberg-Aufnahmen.*

E. Hofer, Über die allgemeinere Form der Beziehung zwischen Exposition und photographischer Schwärzung bei Belichtung durch Röntgenstrahlen. *Z. wiss. Photogr.* 35 (1936) 132—134. — *Theor. Untersuchung.*

W. Kossel, Messungen am vollständigen Reflexsystem eines Kristallgitters. *Ann. Physik* [5] 26 (1936) 533—553, 14 Fig. — *Wellenlängenmessung durch Kompensation. Gitterkonstante von Cu.*

G. Mönch, Grundlagen der Vakuumtechnik für das chemische Laboratorium. *Chemiker-Ztg.* 60 (1936) 465—468, 12 Fig. — *Pumpen, Manometer, Hähne usw. besprochen.*

W. E. Schmid, Röntgenographische Bestimmung elastischer Spannungen. *Arch. techn. Messen* 5 (1936) 57—58, 4 Fig. — *Flußstahl als Beispiel behandelt.*

4. Elektronenbeugung.

A. Lichtenfeld und K. Schwarz, Modellversuche zur Theorie der Kikuchilinien. *Naturwiss.* 24 (1936) 377. — *Replik.*

E. Pickup, Anomalous values of lattice spacings obtained by electron diffraction. *Nature, London* 187 (1936) 1072. — *Erklärung durch Einfluß der Kristallgröße.*

II. Spezieller Teil.

1. Elemente. Legierungen.

A. E. Aylmer, G. I. Finch and S. Fordham, The diffraction of electrons by amalgam films. *Trans. Faraday Soc.*

32 (1936) 864—871, 10 Fig. — *Au-, Ag-, Cu-Amalgame und Einfluß von Hg-Dampf auf Pd-Folie untersucht.*

U. Dehlinger, Die Chemie der inter-

metallischen Verbindungen und Mischkristalle. *Naturwiss.* **24** (1936) 391—395. — *Allg. Überblick.*

G. I. Finch and C. H. Sun, An electron-diffraction study of the structure of electro-deposited metals. *Trans. Faraday Soc.* **32** (1936) 852—863, 14 Fig. — *Elektronenbeugungsversuche.*

G. I. Finch and H. Wilman, The diffraction of electrons by graphite. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **155** (1936) 345 bis 365, 16 Fig. — *Beobachtung und Erklärung von Linien, die bei Anwendung von Röntgenstrahlen fehlen (Kristallform!).*

R. Forrer, Sur les deux réseaux électroniques simultanés dans le fer et les alliages du type du laiton- β . *Ann. Physique [41]* **5** (1936) 719—756, 9 Fig. — *Abh. zur Metallphysik.*

H. J. Gough and W. A. Wood, A new attack upon the problem of fatigue of metals, using X-ray methods of precision. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **154** (1936) 510—539, 11 Tafeln und 7 Fig. — *40 Debyeaufnahmen. Texturuntersuchung.*

F. E. Haworth, Energy of lattice distortion in hard worked permalloy. *Physic. Rev.* **49** (1936) 863. [*Proc. Amer. Physic. Soc.*] — *Untersuchung der Linienverbreiterung.*

W. Kossel, Messungen am vollständigen Reflexsystem eines Kristallgitters. *Ann. Physik [5]* **26** (1936) 533—553, 14 Fig. — *Wellenlängenmessung durch Kompensation. Gitterkonstante von Cu.*

L. Marick, Variation of resistance and structure of cobalt with temperature and a discussion of its photoelectric emission. *Physic. Rev.* **49** (1936) 831—837, 6 Fig. — *Keine krist. Veränderung bei 850°. Gitterkonstanten bei versch. Temp.*

R. N. Mathur and M. B. Nevgi, Über den Einfluß der Kristallstruktur auf die diamagnetische Suszeptibilität. *Z. Physik* **100** (1936) 615—620. — *Feststellung der Abhängigkeit bei Schwefel und den Oxyden von Hg, Pb, Sb und As.*

L. Palatnik, The roentgenographic study of zinc and cadmium films deposited in the presence of colloids (A preliminary communication). *Trans. Faraday Soc.* **32** (1936) 939—941, 10 Fig. — *Zn- und Cd-Filme in Dextrin untersucht. Debyeaufnahmen.*

A. Phillips und R. M. Brick, Verformung und Gitterkonstante. *Metallwirtsch.* **15** (1936) 541—542. — *Gitterkonstante von Ag-Au-Legierungen.*

H. Schlechtweg, Ein Überblick über die physikalischen Grundlagen der Metallplastizität. *Techn. Mitt. Krupp* **4** (1936) 29—38. — *Allg. Abh.*

W. E. Schmid, Röntgenographische Bestimmung elastischer Spannungen. *Arch. techn. Messen* **5** (1936) 57—58, 4 Fig. — *Flußstahl als Beispiel behandelt.*

G. Tammann und H. Jaacks, Über den Zustand elektrolytisch abgeschiedener Metalle. *Z. anorg. allg. Chem.* **227** (1936) 249—260, 9 Fig. — *Aufnahmen nach dem Rückstrahlverfahren.*

W. Tofaute, C. Küttner und A. Büttinghaus, Das System Eisen-Chrom - Chromkarbid Cr_7C_3 - Zementit. *Arch. Eisenhüttenwes.* **9** (1936) 607—617, 35 Fig. — *Systemuntersuchung. Phasenachweis. Debyeaufnahmen von α -Fe, $(Cr, Fe)_7C_3$, $(Cr, Fe)_4C$, $FeCr$.*

2. Hydride. Boride. Carbide. Silicide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

L. K. Frevel, The configuration of the acide ion. *J. Amer. Chem. Soc.* **58** (1936) 779—782, 1 Fig. — *Gitterkonstanten und Parameter von KN_3 und NaN_3 .*

L. K. Frevel, The crystal structure of ammonium azide, NH_4N_3 . *Z. Kristallogr.* **94** (1936) 197—211, 7 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung.*

3. Oxyde. Hydroxyde.

G. Aminoff, B. Broomé, Oxidation of single crystals of zinc sulphide studied by electron diffraction. *Nature, London*

187 (1936) 995, 3 Fig. — *Gitterkonstanten von ZnO.*

J. H. de Boer and E. J. W. Verwey, Energy and structure of the molecules of the alkaline earth oxides. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 55 (1936) 443—450. — *Berechnung der Gitterenergien von BeO, MgO, CaO, SrO und BaO bei Annahme eines exponentiellen Abstoßungsgesetzes.*

O. Erbacher, Über die Struktur von Metallhydroxyden mit dem Emaniervermögen 1'00. *Z. physik. Chem. (B)* 33 (1936) 47—53. — *Anw. radioaktiver Methoden.*

E. Fukushima, The relation between the mechanical strain and the intensity of X-rays reflected by a quartz. *Bull. Inst. physic. chem. Research (Abstr.)*, Tokyo 15 (1936) 1. — *Theor. Abh.*

I. Itaka and S. Miyake, Oxide films of some alloys. *Nature*, London 187 (1936) 457, 1 Fig. — *Gitterkonstanten von BeO und NiCr₂O₄. Elektronenbeugung.*

F. Machatschki, Die Kristallstruktur von Tiefquarz SiO_2 und Aluminiumorthoarsenat AlAsO_4 . *Z. Kristallogr.* 94 (1936) 222—230, 1 Fig. — *Vollst. Struktur (Parameter-)bestimmung.*

R. N. Mathur and M. B. Nevgi, Über den Einfluß der Kristallstruktur auf die diamagnetische Suszeptibilität. *Z. Physik* 100 (1936) 615—620. — *Feststellung der Abhängigkeit bei Schwefel und den Oxiden von Hg, Pb, Sb und As.*

J. L. Snoek, Magnetic and electric properties of the binary system $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. *Physica* 3 (1936) 463—483, 9 Fig. — *Phasennachweis durch Röntgenstrahlen.*

E. J. W. Verwey and J. H. de Boer, Cation arrangement in a few oxides with crystal structures of the spinel type. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 55 (1936) 531—540, 1 Fig. — *Strukturbestimmung von Co₃O₄ und Mn₃O₄ (im Gegensatz zu Fe₃O₄) als normale Spinellgitter.*

4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

D. Harker, The application of the three-dimensional Patterson method and

the crystal structures of proustite, Ag_3AsS_3 , and pyrrargyrite, Ag_3SbS_3 . *J. chem. Physics* 4 (1936) 384—390, 6 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung.*

E. Justi und H. Nitka, Über die Umwandlungen des festen Schwefelwasserstoffs. *Physik. Z.* 37 (1936) 435—438, 4 Fig. — *Gitterkonstante der drei Phasen dieselbe.*

R. Moltzau and I. Kolthoff, Mixed crystal formation of zinc sulfide post-precipitated with mercuric sulfide. The aging of mercuric sulfide and of zinc sulfide. *J. physic. Chem.* 40 (1936) 637—643. — *Gitterkonstante.*

W. H. Zachariasen, The crystal structure of germanium disulphide. *Physic. Rev.* 49 (1936) 884. [*Proc. Amer. Physic. Soc.*] — *Vollst. Strukturbestimmung.*

5. Halogenide.

B. Aminoff, Über die Kristallstruktur von K_2ReCl_6 . *Z. Kristallogr.* 94 (1936) 246—248, 1 Fig. — K_2PtCl_6 -Typ.

Chr. Finbak und O. Hassel, Rotation von Anionenpolyedern in kubischen Kristallgittern. II. Die Borfluoride. *Z. physik. Chem. (B)* 82 (1936) 433—438. — *Gitterkonstanten von KBF₄, NH₄BF₄ (kub. und rh.), KClO₄ (rh.), Raumgruppe, Anordnung disk.*

C. H. MacGillavry und J. M. Bijvoet, Die Kristallstruktur der Cadmium- und Quecksilber-Diammin-Dihalogenide. *Z. Kristallogr.* 94 (1936) 234—245, 3 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung von CuCl₂·(H₂O)₂, Cd(NH₃)₂Cl₂ und Cd(NH₃)₂Br₂, Hg(NH₃)₂Cl₂ und Hg(NH₃)₂Br₂.*

Th. Neugebauer, Über die Berechnungen der höheren Näherungen der Polarisationsenergie im Kristallgitter. *Z. Physik* 100 (1936) 534—538. — *Energetische Berechnung für KCl.*

G. E. R. Schulze, Die Kristallstruktur von Radiumfluorid. *Z. physik. Chem. (B)* 82 (1936) 430—432. — *Flußpattypus, Gitterkonstante.*

E. J. W. Verwey and J. H. de Boer, Molecular energy of alkali halides. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **55** (1936) 431—443. — *Berechnung der Gitter- und Molekülenergien der Alkalihalogenide.*

6. Borate.

A. P. Rollet, Sur le polymorphisme du pentaborate de potassium $5 B_2O_3 \cdot K_2O$. *C. R. Acad. Sci. Paris* **202** (1936) 1863—1865, 1 Fig. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen der α - und β -Varietät.*

7. Carbonate.

8. Nitrate.

J. Leonhardt, W. Borchert, Gitterbeschaffenheit und Wachstum im Umschlagsgebiet polymorpher Substanzen, speziell von Kaliumnitrat. *Naturwiss.* **24** (1936) 412—413. — *Polymorphie von KNO_3 .*

P. Spacu, Sur un composé argento-mercureux. *C. R. Acad. Sci. Paris* **202** (1936) 1987—1989, 1 Fig. — *Pulveraufnahmen von $Hg(CN)_2$, $AgNO_3$, $Hg(CN)_2 \cdot AgNO_3 \cdot 2H_2O$, $[Hg]^{(CN)_2}_{NO_2}$ [$AgTlCl_3$].*

G. E. Ziegler, The complete crystal structure of KNO_3 . *Physic. Rev.* **49** (1936) 884. [*Proc. Amer. Physic. Soc.*] — *Vollst. Strukturbestimmung.*

9. Phosphate.

H. Lehrecke, Neuere Ergebnisse beim Aufschluß von Rohphosphat mit Schwefelsäure. II. *Chemiker-Ztg.* **60** (1936) 516—517, 2 Fig. — *Pulveraufnahmen von Anhydrit, Superphosphat, Monocalciumphosphat, frischem und 6 Jahre altem Doppelsuperphosphat.*

10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

F. Machatschki, Die Kristallstruktur von Tiefquarz SiO_2 und Aluminiumorthoarsenat $AlAsO_4$. *Z. Kristallogr.* **94** (1936) 222—230, 1 Fig. — *Vollst. Struktur(Paramater-)bestimmung.*

11. Chromate.

J. J. Miller, The crystal structure of anhydrous sodium chromate, Na_2CrO_4 . *Z. Kristallogr.* **94** (1936) 131—136. — *Vollst. Strukturbestimmung.*

12. Molybdate. Wolframate.

13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

F. A. Bannister (unter Mitwirkung von M. H. Hey and J. D. Bernal), Ettringite from Scawt Hill, Co. Antrim. *Mineral. Mag.* **24** (1936) 324—329, 1 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

H. Lehrecke, Neuere Ergebnisse beim Aufschluß von Rohphosphat mit Schwefelsäure. I. *Chemiker-Ztg.* **60** (1936) 493—496, 8 Fig. — *Pulveraufnahmen von $CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.*

H. Lehrecke, Neuere Ergebnisse beim Aufschluß von Rohphosphat mit Schwefelsäure. II. *Chemiker-Ztg.* **60** (1936) 516—517, 2 Fig. — *Pulveraufnahmen von Anhydrit, Superphosphat, Monocalciumphosphat, frischem und 6 Jahre altem Doppelsuperphosphat.*

L. Walter-Lévy, Contribution à l'étude des sulfates basiques de magnésium. *C. R. Acad. Sci. Paris* **202** (1936) 1857—1859. — *Röntg. Nachweis von $6MgO \cdot SO_3 \cdot 8H_2O$.*

14. Selenate. Tellurate.

15. Manganate. Rhenate.

16. Chlorate.

17. Bromate. Jodate.

18. Osmiate. Platinate.

J. D. McCullough, The crystal structure of potassium chlorosmate, K_2OsCl_6 , and of potassium bromosmate, K_2OsBr_6 . *Z. Kristallogr.* **94** (1936) 143—149, 5 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung; Ammonium-Chloroplatinat-Struktur.*

19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

W. Eitel, Silikatforschung und Ingenieurwesen. Z. Ver. dtsh. Ing. 80 (1936) 37—41, 4 Fig. — *Allg. Überblick.*

S. Elg, Die Gitterkonstante von Topas. Z. Physik 101 (1936) 113—116. — *Gitterkonstante parallel der Spaltfläche.*

E. P. Henderson and J. J. Glass, Pyroxmangite, new locality: identity of sobralite and pyroxmangite. Amer. Mineralogist 21 (1936) 273—294, 3 Fig. — *Pulveraufnahmen von Pyroxmangit und Rhodonit.*

20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden.

21. Komplexverbindungen.

P. Spacu, Sur un composé argento-mercurique. C. R. Acad. Sci. Paris 202 (1936) 1987—1989, 1 Fig. — *Pulveraufnahmen von $Hg(CN)_2$, $AgNO_3$, $Hg(CN)_2 \cdot AgNO_3 \cdot 2H_2O$, $[Hg]^{(CN)_2}_2 [AgTl_2]$.*

22. Organische Verbindungen.

(Miss) D. M. Crowfoot, X-ray crystallographic measurements on phrenosinic (cerebronic) acid and its oxidation product. J. chem. Soc. London 1936, 716—718, 2 Fig. — *Raumgruppe, Gitterkonstanten.*

F. Dupré la Tour, Inversion du polymorphisme dans la série des diacides saturés normaux. C. R. Acad. Sci. Paris 202 (1936) 1935—1937. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe der β -Pimelinsäure und β -Azelaensäure; Netzebenenperioden von höheren Säuren.*

I. Fankuchen, Structure of silver uranyl acetate. Z. Kristallogr. 94 (1936) 212—221, 6 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung.*

R. Hultgren, An X-ray study of symmetrical trinitrotoluene and cyclo-

trimethylenetrinitramine. J. chem. Physics 4 (1936) 84. — *Gitterkonstanten; Raumgruppendifkussion.*

W. Minder und E. Stocker, Zur Kenntnis des Trithioharnstoffcuprochlorids. Z. Kristallogr. 94 (1936) 137—142. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Anordnung diskutiert.*

Modern crystallography and organic chemistry. J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55 (1936) 193—194. — *Notiz über einen Vortrag über Kristallstrukturlehre von J. D. Bernal.*

G. W. Pankow, Zur Kenntnis der β -Modifikation des Guttapercha-Kohlenwasserstoffes. Helv. chim. Acta 19 (1936) 221—222, 3 Fig. — *Beobachtung einer neuen Interferenz.*

23. Biologisch wichtige Substanzen.

W. T. Astbury, Sylvia Dickinson, X-ray study of myosin. Nature, London 137 (1936) 909—910. — *Replik.*

H. Möller und G. Trömel, Über die Kristallorientierung im Zahnschmelz. Naturwiss. 24 (1936) 377—378, 1 Fig. — *Debyeaufnahme von Zahnschmelz. Replik.*

W. I. Schmidt, Über die Orientierung der Kristallite im Zahnschmelz. Naturwiss. 24 (1936) 361. — *Bem. zur Arbeit von Bale und Hodge ib. 24 (1936) 141—142.*

J. Thewlis, Erratum. Nature, London 137 (1936) 940. — *Bem. zur Arbeit über Struktur der Zähne*

24. Technische Substanzen.

25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

J. N. Antipov-Karataev und B. K. Brunowsky, Chemische und röntgenographische Untersuchungen kolloider Fraktionen einiger Bodenarten. Kolloid-Z. 75 (1936) 325—337. — *Intensitäten und Beugungswinkel für die wichtigsten Lehmmineralien.*

A Systematic Method of Investigating Superstructures, Applied to the Arsenopyrite Crystal Structural Type.

By M. J. Buerger, Massachusetts Institute of Technology Cambridge,
Massachusetts (U. S. A.).

Abstract.

A new procedure is presented for the systematic investigation of superstructures of a given simple structure. This is applied to the arsenopyrite structural type, for which the formal structure theory approach does not lead to a solution of the crystal structure type.

On the basis of X-ray evidence, it is first shown that the arsenopyrite type bears a superstructure relation to the marcasite-type. On the basis of geometrical X-ray evidence, the superstructure conditions require a doubling of the a and b axes and a centering of the C face. Simple qualitative intensity data also indicate an identical atomic population in all (100) sheets. A development based upon plane groups and a simple algebra then shows that these conditions are consistent with only five distinct superstructures. The algebra automatically gives the symmetry of the resulting structural types: two are Cm , one is $C2$ with an enantiomorphous equivalent, and two are $C2_1/d \rightarrow B2_1/d$.

Since the arsenopyrite group gives orthorhombic diffraction effects, any "crystal" must be a twinned composite to account for the additional symmetry. The twins thus predicted have actually been found. The correct structure of the five possibilities is one of the two monoclinic holohedral possibilities.

Introduction.

The arsenopyrite group offers interesting examples of crystals whose structures are not amenable to the direct structure theory attack ordinarily employed in connection with the interpretation of X-ray diffraction data. The reason for the failure of the customary structure theory in this case is, of course, not superficially apparent, but develops as a consequence of the systematic analysis herein presented. A discussion of the failure of the ordinary structure theory procedure is given in another place¹).

The crystal structural type of the arsenopyrite group may also be investigated through the relationship existing between the marcasite group and the arsenopyrite group. Ordinarily, the "marcasite group" of minerals is regarded as including both the marcasite-like crystals of formula type AB_2 and the arsenopyrite-like crystals of formula type

1) Buerger, M. J., The symmetry and crystal structure of the minerals of the arsenopyrite group. Z. Kristallogr. (A) in press.

$AB'B''$. This grouping is a recognition that the relationship of "isomorphism" exists between all members of this major family. "Isomorphism", although an indefinite term, has a real significance and in this case is based upon similarity in chemical formulae as well as similarity in crystal surface morphology.

Evidence for Superstructure Relationship.

That the "isomorphism" between the marcasite-type and the arsenopyrite-type crystals is truly fundamental is further attested by X-ray diffraction data of a purely geometrical¹⁾ character ((a) and (c) below), as well as some simple qualitative relative intensity data ((b) below):

(a) An arsenopyrite-type cell is two marcasite-type cells wide, two marcasite-type cells deep, and one marcasite-type cell high; it has a volume of four marcasite cells. More specifically, an arsenopyrite-type crystal of formula $AB'B''$, may be thought of as the double salt $AB'_2 \cdot AB''_2$, each component of which has the composition of a marcasite-type crystal. The following relations then hold approximately: The arsenopyrite-type cell has a length equal to the sum of the two component marcasite-type cell lengths, a width equal to the sum of the two component marcasite-type cell widths, a height equal to the mean of the component marcasite-type cell heights, and a volume equal to four times the mean volume of the cells of the component salts. The number of formula weights per arsenopyrite-type cell is exactly 4 times the number per marcasite-type cell. The quantitative aspect of these relations for arsenopyrite and gudmundite are given in table I.

Table I.

Dimensional relations between arsenopyrite-type double-salt crystals and marcasite-type single-salt components.

Arsenopyrite, $FeAsS$

	$FeAs_2$	FeS_2	Appropriate mean of $FeAs_2$ and FeS_2	$FeAsS$		
				Spinde- mühle	Sulit- jelma	Franklin
a	2.85	3.39	$a' + a''$ 6.24	a 6.42	6.44	6.42
b	5.25	4.44	$b' + b''$ 9.69	b 9.51	9.52	9.55
c	5.92	5.39	$(c' + c'')/2$ 5.66	c 5.65	5.63	5.71
V	88.6	80.6	$2(V' + V'')$ 338.	V 345.	345.	350.
Z	2	2	$2(Z' + Z'')$ 8	Z 8	8	8

1) Loc. cit.

Table I (continuation).

Gudmundite, $FeSbS$

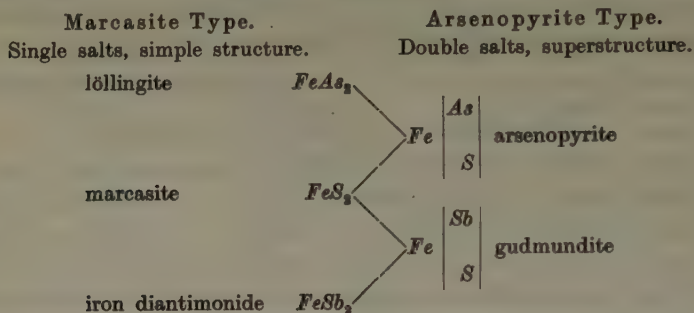
	$FeSb_2$	FeS_2	Appropriate mean of $FeSb_2$ and FeS_2			$FeSbS$
a	3.189	3.39	$a' + a''$	6.58	a	6.68 ₅
b	5.819	4.44	$b' + b''$	10.25	b	10.04
c	6.52	5.39	$(c' + c'')/2$	5.95	c	5.93
V	121.0	80.6	$2(V' + V'')$	415.	V	398.
Z	2	2	$2(Z' + Z'')$	8	Z	8?

(b) In the marcasite-type crystals, all the atoms are confined to the reflection planes of space group $Pmnn$. These crystals are thus composed of identically populated (100) sheets spaced equally at intervals of $a/2$. Because of this, the reflections from (100) are present only in even orders and display a regular intensity decline. An evidence of similar sheeting occurs in the reflections from (100) in arsenopyrite crystals. Only orders divisible by 4 appear (correlating with condition that the arsenopyrite-type has a doubled marcasite-type a axis) in gradually declining intensities. The intensity decline is not quite a regular decline, however, for only the spectra 400, 800 and 12.0.0 are present, while other $hk0$ and $h0l$ reflections of higher $\sin \theta$ values than 12.0.0 appear on the same Weissenberg films. This indicates that the marcasite-type (100) sheets are present in arsenopyrite-type crystals but that the atoms are not precisely in planes.

(c) Because of the (010) glide planes with diagonal glide in marcasite-type crystals, (001) is halved and consequently its reflections appear only in odd orders. In the arsenopyrite-type crystals an approximation to this structural condition must exist, for odd orders of 001 fail to appear on all films made with molybdenum radiation, and appear only very weakly on films made with the cleaner cobalt radiation, and then only in the case of arsenopyrite, not in the case of gudmundite.

From these several dimensional and intensity similarities between the marcasite-like and the arsenopyrite-like crystals and from the recognized isomorphic similarities of these chemically comparable types, it seems very likely indeed that the two groups are isostructural. That is to say, the arsenopyrite-type, $AB'B''$, crystals must be based upon a marcasite-like, AB_2 , packing. - The alternation of the B' and B'' atoms in the arsenopyrite-type necessarily gives rise to the multiple cell di-

mensions, as discussed in another place¹). The compositions of some of the crystals of the major marcasite family may accordingly be written¹):



The general cell characteristics of the arsenopyrite group obtained from the X-ray studies require the following dimensional superstructure conditions:

- (I) The a identity period is doubled.
- (II) The b identity period is doubled.
- (III) The c identity period is unchanged.
- (IV) The cell is C -centered²).

Furthermore, the regular declining of the intensities of the orders of 400, found to be a characteristic of the arsenopyrite group, require the further distribution condition:

- (V) Each (100) sheet contains the same atomic population.

Possible Marcasite Plan Superstructures of the Arsenopyrite Type.

Given a packing plan, such as in marcasite, it is possible to develop systematically all the possible superstructures based upon this plan for any set of given dimensional conditions of the superstructure, and for any given chemical specialization of the formula. In the present case, the geometrical superstructure conditions, determined by equi-inclination Weissenberg methods²) are listed above in conditions (I) through (IV). The chemical specialization is from AB_2 (or ABB) to $AB'B'$. The treatment is considerably shortened by taking account of the equal distribution of atoms in (100) sheets indicated by condition (V) above. A more general and formal treatment would omit the eliminations due to this last condition until eliminations due to other intensity criteria were made following a treatment based upon purely geometrical data.

1) Buerger, M. J., The temperature-structure-composition behavior of certain crystals. Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 20 (1934) 444—453. 2) Copy 1) first page.

The problem now resolves itself into an inquiry into the possible atom distribution permutations consistent with the superstructure conditions. In this case the distributions can be systematically investigated with the aid of plane groups¹⁾ by treating a (100) sheet as a plane unit.

A marcasite (100) sheet has the symmetry of the plane group C_2^I as shown in the upper left corner of Fig. 1. The doubled unit of the arsenopyrite-type cell may retain any set of these symmetry elements consistent with a possible plane group having the required identity periods. The permissible symmetry distributions are indicated below the marcasite group. They include the symmetry elements of plane group C_2^I in two pattern distributions and the plane group C_1^I . By superposing the (100) marcasite sheet upon each of these symmetry plans in turn, the *S* atom, which is in the general position, becomes resolved into two non-equivalent atoms (corresponding with the *As* and *S* atoms of arsenopyrite). Arrangements *a*, *c*, and *e* are thus derived. One other set of possible arrangements remains which will satisfy these symmetry distributions, namely, that in which the two non-equivalent atoms are interchanged. This interchange gives rise to arrangements *b*, *d*, and *f*. It will be observed that arrangements *e* and *f* have degenerate, halved, *b* identity periods. They can, however, be combined with other sheets not having this identity period degenerate, to give rise to a structure not inconsistent with the doubled *b* axis, etc.

The arrangements *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, and *f* may be regarded as sum total of possible arrangements for a given arsenopyrite (100) sheet. Call this the first sheet. Now the *marcasite* second sheet may be derived from the marcasite first sheet by the operation of the *b* two-fold screw axis. This operation is equivalent to a rotation of the sheet 180° about the *b* axis followed by a translation of the sheet by $b/2 + c/2$ in marcasite units or $b/4 + c/2$ in arsenopyrite units. The possible patterns of the second arsenopyrite sheet are therefore derivable from the possible patterns of the first sheet with the aid of this transformation. The possible second sheet patterns are listed in the right column of Fig. 1, and each is designated by the prime of the letter given to the first sheet pattern from which it was derived by this operation.

1) The notation used here corresponds with Niggli's but refers to pure plane groups, not Niggli's surface groups, for the effect of the symmetry elements are required to be confined to the plane in question.

Niggli, P., Die Flächensymmetrien homogener Diskontinuen. Z. Kristallogr. 60 (1924) 283—298.

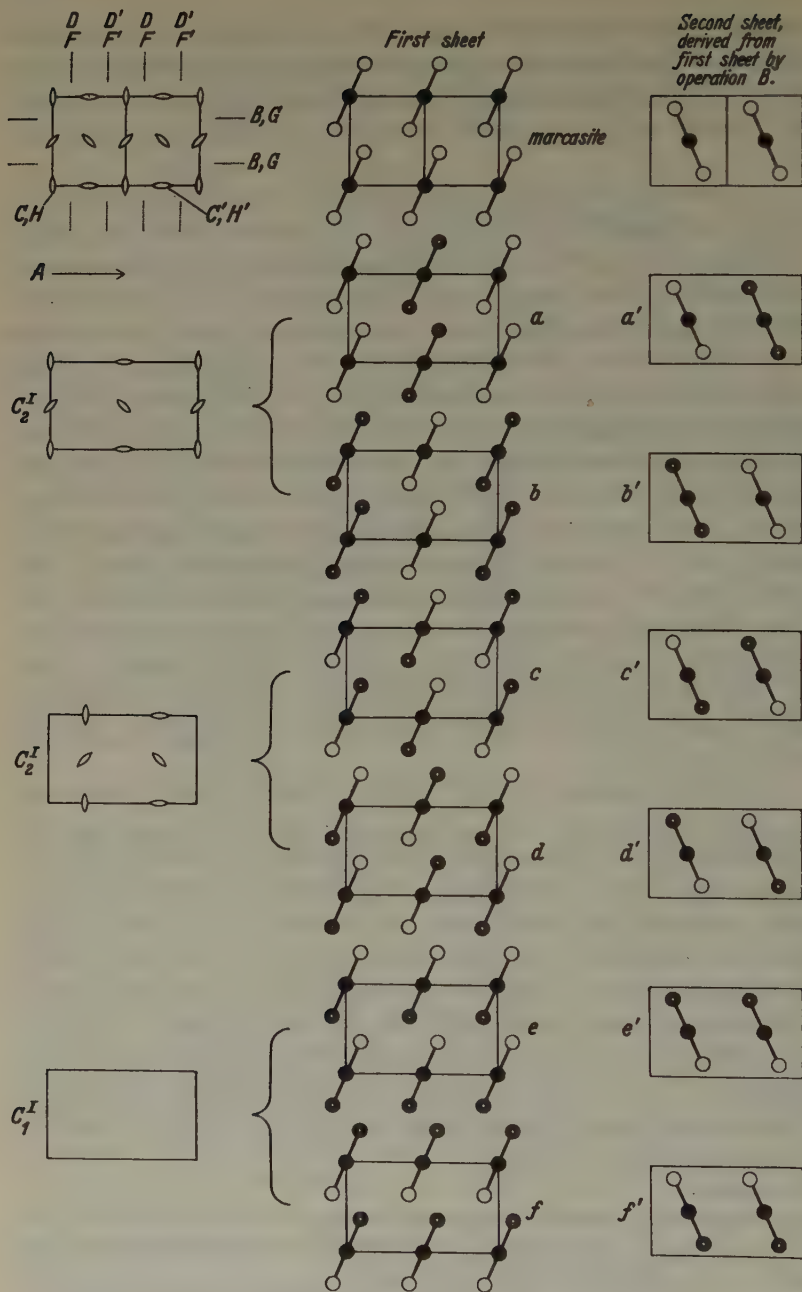


Fig. 1.

For a \bar{C} -centered space structure composed of four (100) sheets, the space pattern is completely determined if the patterns of two neighboring sheets and their order are fixed. The possible combinations may be examined and reduced with the aid of a simple algebra. By the notation,

$$\begin{vmatrix} m \\ n \\ p \\ . \\ . \end{vmatrix} \begin{vmatrix} q \\ r \\ s \\ . \\ . \end{vmatrix},$$

is meant all the combinations to be had by taking one element in the first column and combining it with one element in the second column, preserving the order of terms within each combination. Remembering that it is impossible to combine the degenerate patterns e or f with the degenerate patterns e' or f' because of conditions (I), (II) and (IV), the total possible combinations of first and second sheets can be represented by

$$\begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ b' \\ c' \\ d' \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e' \\ f' \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} e \\ f \end{vmatrix} \begin{vmatrix} b' \\ c' \\ d' \end{vmatrix} \quad (1)$$

The 32 combinations of (1) may be examined for duplications by the use of the several transformations which carry one pattern into coincidence with another. The guiding principle in finding the total necessary transformations is that only patterns descended from the same initial symmetry distribution are transformable among themselves. The members of the following three sets of patterns are therefore transformable into one another within the set:

$$a \quad b \quad a' \quad b' \qquad c \quad d \quad c' \quad d' \qquad e \quad f \quad e' \quad f'.$$

A total of three transformations suffices to make any pattern fall into coincidence with another pattern of its set. These transformations are as follows:

A. The operation of translation $b/2$. Using A as an operator to symbolize this operation, the various patterns transform as follows:

$$\begin{array}{ll} Aa \rightarrow b & Aa' \rightarrow b' \\ Ab \rightarrow a & Ab' \rightarrow a' \\ Ac \rightarrow d & Ac' \rightarrow d' \\ Ad \rightarrow c & Ad' \rightarrow c' \\ Ae \rightarrow e & Ae' \rightarrow e' \\ Af \rightarrow f & Af' \rightarrow f' \end{array}$$

The degenerate patterns are invariants with this transformation. Furthermore, this transformation does not change the stacking sequence. Hence, if

$$\begin{aligned}Am &\rightarrow p \\ An &\rightarrow q \\ \text{then } A(mn) &\rightarrow pq\end{aligned}$$

B. The primed patterns were derived from the corresponding unprimed patterns by the marcasite 2-fold b screw axis through $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$. Using the symbol B as an operator to represent this operation, the various patterns transform as follows:

$$\begin{array}{ll}Ba \rightarrow a' & Ba' \rightarrow b \\ Bb \rightarrow b' & Bb' \rightarrow a \\ Bc \rightarrow c' & Bc' \rightarrow d \\ Bd \rightarrow d' & Bd' \rightarrow c \\ Be \rightarrow e' & Be' \rightarrow e \\ Bf \rightarrow f' & Bf' \rightarrow f\end{array}$$

The 180° rotation of a pair of sheets changes their stacking sequence, so that, if

$$\begin{aligned}Bs &\rightarrow u \\ Bt &\rightarrow v \\ \text{then } B(st) &\rightarrow vu\end{aligned}$$

C. The degenerate patterns transform into one another by a 180° rotation about $[00]$. Using C as an operator to symbolize this operation, the various patterns transform as follows:

$$\begin{array}{ll}Ca \rightarrow a & Ca' \rightarrow b' \\ Cb \rightarrow b & Cb' \rightarrow a' \\ Cc \rightarrow d & Cd' \rightarrow c' \\ Cd \rightarrow c & Cc' \rightarrow d' \\ Ce \rightarrow f & Ce' \rightarrow f' \\ Cf \rightarrow e & Cf' \rightarrow e'\end{array}$$

There is no change of stacking sequence in this operation, so that, if

$$\begin{aligned}Cw &\rightarrow y \\ Cx &\rightarrow z \\ \text{then } C(wx) &\rightarrow yz\end{aligned}$$

It will now be convenient to examine (1) term by term. The first term may be expanded so that, position by position, the first part of each resulting term is the A transform of the first part of the second resulting term:

$$\begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ b' \\ c' \\ d' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a \\ c \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ b' \\ c' \\ d' \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ b' \\ c' \\ d' \end{vmatrix}$$

The second half of the second term can also be rearranged so that its patterns are, position by position, A transforms of the second half of the first term:

$$\begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ b' \\ c' \\ d' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a \\ c \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ b' \\ c' \\ d' \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ b' \\ c' \\ d' \end{vmatrix} \quad (2)$$

These two right terms of (2) may now be expanded similarly so that each splits into two B transforms:

$$\begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ b' \\ c' \\ d' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a \\ c \end{vmatrix} \begin{vmatrix} b' \\ d' \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a \\ c \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ c' \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ c' \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} b' \\ d' \end{vmatrix} \quad (3)$$

The right terms of (3) are now all A and B transforms of one another:

$$\begin{array}{ccccccc} & & & & \xrightarrow{A} & & \\ & & & & \downarrow & & \\ \begin{vmatrix} a \\ c \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} b' \\ d' \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a \\ c \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a' \\ c' \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} b \\ d \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a' \\ c' \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} b \\ d \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} b' \\ d' \end{vmatrix} \\ & \xleftarrow{B} & & \xleftarrow{B} & & & & \end{array} \quad (4)$$

Each vertical column contains only patterns of different symmetry distribution, hence no further identities by A or C transformations exist. The sum total of combinations of the first term of (1), therefore, are representable by the four:

$$\begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ b' \\ c' \\ d' \end{vmatrix} \approx \begin{vmatrix} a \\ c \end{vmatrix} \begin{vmatrix} b' \\ d' \end{vmatrix} \quad (5)$$

The second and third terms of (1) are related thus:

$$B \left(\begin{vmatrix} e \\ f \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ b' \\ c' \\ d' \end{vmatrix} \right) \rightarrow \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e' \\ f' \end{vmatrix} \quad (6)$$

They are therefore equivalent and only the second term need be treated in the following reduction.

The second term of (1) may be expanded thus:

$$\begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e' \\ f' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} e' + \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} f' \quad (7)$$

The second term of the right member of (7) can be slightly rearranged in order to make the second and first terms complete position by positions C transforms:

$$\begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e' \\ f' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} e' + \begin{vmatrix} a \\ b \\ d \\ c \end{vmatrix} f' \quad (8)$$

Finally, each term of the right member of (8) can be expanded into A transforms thus:

$$\begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e' \\ f' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} e' + \begin{vmatrix} b \\ d \\ c \\ a \end{vmatrix} e' + \begin{vmatrix} a \\ b \\ d \\ c \end{vmatrix} b' + \begin{vmatrix} b \\ d \\ c \\ a \end{vmatrix} f' \quad (9)$$

The right members of (9) are now all C and A transforms of one another:

$$\begin{array}{c} \xrightarrow{\quad A \quad} \\ \downarrow \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow \\ \begin{vmatrix} a \\ c \end{vmatrix} e' + \begin{vmatrix} a \\ c \end{vmatrix} f' + \begin{vmatrix} b \\ d \end{vmatrix} e' + \begin{vmatrix} b \\ d \end{vmatrix} f' \\ \uparrow \quad \quad \uparrow \quad \quad \uparrow \quad \quad \uparrow \\ \xleftarrow{\quad C \quad} \quad \quad \quad \xleftarrow{\quad C \quad} \end{array} \quad (10)$$

Each vertical column contains patterns of different symmetry distribution, hence no further identities by A or C transformations exist. Furthermore, the first and second columns contain patterns of different symmetry distribution, hence no further identities by the B transformation exist. Since A , B and C are the only transformations which are necessary to effect a coincidence within a set, the second term of (1) is completely reduced. The second and third terms of (1) thus represent only the following two combinations:

$$\begin{vmatrix} e \\ f \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ b' \\ c' \\ d' \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e' \\ f' \end{vmatrix} \approx \begin{vmatrix} a \\ c \end{vmatrix} e' \quad (11)$$

Applying (5) and (14) to (1) gives the following distinct possible arsenopyrite-type structures.

$$\begin{vmatrix} a \\ c \end{vmatrix} \begin{vmatrix} b' \\ d' \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a \\ c \end{vmatrix} e' \quad (12)$$

These represent the following six distinct pattern sequences:

- | | |
|-------------|-------------|
| 1. $ab'ba'$ | 4. $cd'dc'$ |
| 2. $ad'bc'$ | 5. $ae'be'$ |
| 3. $cb'da'$ | 6. $ce'de'$ |

The algebra just used to reduce the preliminary combinations to the above six may now be extended to examine the six for symmetry. Each of these superstructures has descended from the simple marcasite type by a systematic suppression of certain marcasite-type symmetry elements due to the alternation of the B' and B'' atoms (A_s and S in arsenopyrite). It follows that if the remaining symmetry elements, inherited from the marcasite-type symmetry elements, are found for each of the above superstructures, each collection of symmetry elements will constitute the space group of the superstructure.

These remaining symmetry elements may be systematically searched for in the pattern sequences by assigning operation labels to each of the symmetry operations of the original marcasite type, and then syste-

Table II. Operations producing arsenopyrite (100) pattern transformations.

designation	operation, arsenopyrite cell	components	
		original marcasite cell	arsenopyrite cell
A	$[010]$ translation	b	$b/2$
C	$[100]_{00}$ 2-fold rotation axis		
C'	$[100]_{\frac{1}{2}}$ 2-fold rotation axis		
B	$[010]$ 2-fold screw axis	$b/2$	$b/4$
D	$[001]_{\frac{1}{2}}$ and $\frac{1}{2}$ 2-fold screw axis	$b/2$	$b/2$
D'	$[001]_{\frac{1}{2}}$ and $\frac{1}{2}$ 2-fold screw axis	$b/2$	$b/2$
E	(100) reflection plane		
F	$(010)_{\frac{1}{2}}$ and $\frac{1}{2}$ glide plane	$a/2 + c/2$	$a/4 + c/2$
F'	$(010)_{\frac{1}{2}}$ and $\frac{1}{2}$ glide plane	$a/2 + c/2$	$a/4 + c/2$
G	(001) glide plane	$a/2 + b/2$	$a/4 + b/4$
H	inversion centers at $[00]$ etc.		
H'	inversion centers at $[\frac{1}{2}0]$ etc.		

matically investigating how many operations transform each pattern sequence into itself. The operations A , B and C , which were sufficient to provide coincidence of any pattern with any other of its own set, do

not exhaust the possible coincidence operations. The remaining ones, descending from the space group operations of the marcasite-type are given in table II (in certain cases, several similar but unequivalent operations are here grouped under single designations, because their separation achieves no advantage in the problem. These combined designations are possible because the marcasite-type and its arsenopyrite superstructures have identical *c*-axes). The pattern transformations with these operations are listed in table III.

Table III.

Arsenopyrite (400) pattern transformations with various operations. ("R" indicates that the stacking sequence is reversed.)

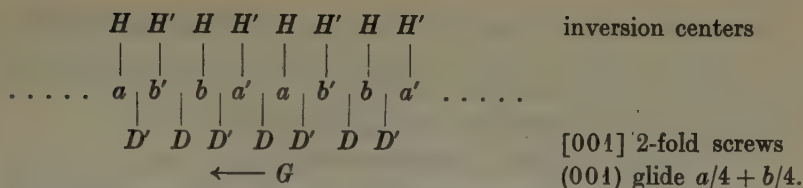
original pattern	Operation and resulting pattern transform											
	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>C'</i>	<i>H'</i>	<i>G</i>	<i>B</i>	<i>F</i>	<i>D</i>	<i>F'</i>	<i>D'</i>	<i>E</i>
		<i>R</i>		<i>R</i>		<i>R</i>		<i>R</i>		<i>R</i>		<i>R</i>
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>		<i>b</i>		<i>a'</i>		<i>a'</i>		<i>b'</i>		<i>a</i>
<i>a'</i>	<i>b'</i>	<i>b'</i>		<i>a'</i>		<i>b</i>		<i>a</i>		<i>b</i>		<i>a'</i>
<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>		<i>a</i>		<i>b'</i>		<i>b'</i>		<i>a'</i>		<i>b</i>
<i>b'</i>	<i>a'</i>	<i>a'</i>		<i>b'</i>		<i>a</i>		<i>b</i>		<i>a</i>		<i>b'</i>
<i>c</i>	<i>d</i>	<i>d</i>		<i>c</i>		<i>c'</i>		<i>d'</i>		<i>c'</i>		<i>c</i>
<i>c'</i>	<i>d'</i>	<i>c'</i>		<i>d'</i>		<i>d</i>		<i>d</i>		<i>c</i>		<i>c'</i>
<i>d</i>	<i>c</i>	<i>c</i>		<i>d</i>		<i>d'</i>		<i>c'</i>		<i>d'</i>		<i>d</i>
<i>d'</i>	<i>c'</i>	<i>d'</i>		<i>c'</i>		<i>c</i>		<i>c</i>		<i>d</i>		<i>d'</i>
<i>e</i>	<i>e</i>	<i>f</i>		<i>f</i>		<i>e'</i>		<i>f'</i>		<i>f'</i>		<i>e</i>
<i>e'</i>	<i>e'</i>	<i>f'</i>		<i>f'</i>		<i>e</i>		<i>f</i>		<i>f</i>		<i>e'</i>
<i>f</i>	<i>f</i>	<i>e</i>		<i>e</i>		<i>f'</i>		<i>e'</i>		<i>e'</i>		<i>f</i>
<i>f'</i>	<i>f'</i>	<i>e'</i>		<i>e'</i>		<i>f</i>		<i>e</i>		<i>e</i>		<i>f'</i>

The six distinct pattern sequences are now conveniently expanded:

1. *ab' ba' ab' ba'*
2. *ad' bc' ad' bc'*
3. *cb' da' cb' da'*
4. *cd' dc' cd' dc'*
5. *ae' be' ae' be'*
6. *ce' de' ce' de'*

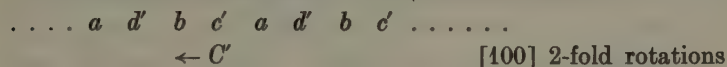
With the aid of table III, these expansions may be examined for coincidence operations. Each combination, of course, comes into coincidence with itself with the operator *A*, for this is the *C*-centering translation operation. In addition to this common operator, the expansions also come into coincidence with themselves as discussed for individual expansions below:

1. At the positions indicated, *H* and *H'* leave the sequence unmoved. *G* produces a coincidence by a glide in the direction indicated



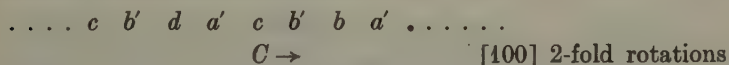
The space group is accordingly $C2_1/d$, which belongs to the monoclinic system. In order to retain the 2-fold axis normal to B , the orientation must be changed by an interchange of b and c axes to give space group $B2_1/d$. This is an ortho-monoclinic, B -centered equivalent of $P2_1/c$.

2. In this sequence, adjacent letters have descended from different symmetries, hence there can be no coincidence between these. Alternate letters are, of course, related by the common C -centering operation, A . The operation C' also leaves the sequence unmoved:



The space group is consequently the monoclinic $C2$. The a and b axes must be interchanged to give the customary monoclinic orientation with the 2-fold axis parallel to b . This does not change the space group symbol.

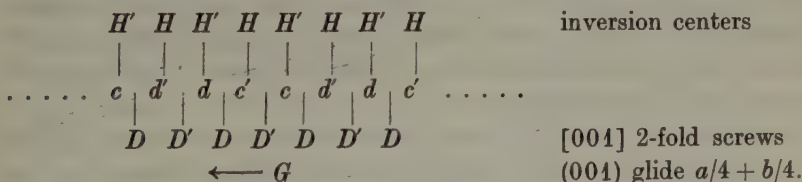
3. The remarks under 2. apply also to 3., except that the operation C leaves the sequence unmoved:



The space group is also $C2$. Sequences 2. and 3. contain no operations of the second sort, and are enantiomorphs, as shown by the (100) reflection operation, B :

$$B(cb' da') \rightarrow ac' bd'$$

4. All the remarks regarding sequence 1. apply to 4. also:



The space group is $C2_1/d$ which by interchange of b and c axes becomes $B2_1/d$, the ortho-monoclinic equivalent of $P2_1/c$.

5. In this sequence the adjacent patterns descend from different symmetries, and hence cannot be made to coincide. Alternate patterns, etc., coincide with the operation E , located as follows.

$E \quad E \quad E \quad E$ (100) reflection planes
 $\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$
 $\dots e' \ a \ e' \ b \ e' \ a \ e' \ b \ e' \dots$

The space group is accordingly the monoclinic Cm .

6. The remarks regarding sequence 5. apply to 6. also.

$E \quad E \quad E \quad E$ (100) reflection planes
 $\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$
 $\dots e' \ c \ e' \ d \ e' \ c \ e' \ d \ e' \dots$

The space group is accordingly the monoclinic Cm .

The total information regarding the possible arsenopyrite structures is collected in table IV.

Table IV. Possible arsenopyrite-type marcasite superstructure.

Sequence of (100) patterns	Space group
$ab' \ ba'$	With appropriate new orientation $B2_1/d \rightleftharpoons P2_1/c$
$\left. \begin{matrix} ad' \ bc' \\ cb' \ da' \end{matrix} \right\}$ enantiomorphous	$C2$
$cd' \ dc'$	With appropriate new orientation $B2_1/d \rightleftharpoons P2_1/c$
$ae' \ be'$	Cm
$ce' \ de'$	Cm

All six possibilities are monoclinic, and each monoclinic crystal class is represented by two possible structures, of which one pair is enantiomorphous. It is important to note that none of these structures has any of the orthorhombic symmetries. In order to account for the orthorhombic symmetry of the Weissenberg photographs, it is necessary that each of the arsenopyrite-type crystals should actually be a composite, twinned in such a way as to give orthorhombic symmetry to the diffraction effects. To test the correctness of this investigation, a study of polished surfaces of arsenopyrite crystals in polarized reflected light has been made and twinning has actually been found. This study will be described in another place.

A further investigation of the crystal structure of the arsenopyrite group¹⁾ indicates that $cd' \ dc'$ is the correct crystal structure for the group.

1) Buerger, M. J., The symmetry and crystal structure of the minerals of the arsenopyrite group. Z. Kristallogr. (A) in press.

Mineralogical Laboratory, Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, Massachusetts, U.S.A. May 26, 1936.

Received 8 June 1936.

(Contribution from the Department of Chemistry of Syracuse University.)

The Structure of Polysulfides: I. Barium Trisulfide¹).

By W. S. Miller and A. J. King in Syracuse-New York.

Introduction.

In the course of a study of the structures of the metal peroxides²) interest was aroused in the possible analogy between these compounds and the polysulfides. In the peroxide ion the oxygen atoms are at a distance of $1.37 \pm .02 \text{ \AA}$ which is approximately the homopolar single bond distance (1.32 \AA) calculated by Pauling and Huggins³), and the distance between the oxygen and the metal is that to be expected if both are ionic.

The structures of several of the metal polysulfides of the type MS_2 have been reported. However, most of these crystallize with the FeS_2 type of structure and possess properties more like the alloys than the salts. Evidence seems to indicate that they are atomic rather than ionic lattices. Nevertheless there exists in these a similarity to the peroxides in that the $S-S$ distance is $2.12 \pm .04 \text{ \AA}$, approximately that calculated for the homopolar distance between sulfur atoms.

For this study the polysulfides of the alkaline earth metals were chosen since with a highly electropositive metal the formation of an ionic lattice seemed more probable.

The polysulfide ions are unique in that they are usually divalent regardless of the number of sulfur atoms constituting the ion; e. g. BaS_2 , BaS_3 , Na_2S_4 , Na_2S_5 . It is of interest therefore to determine the manner in which the two electrons contribute to the size and shape of the ion as the number of sulfur atoms increases.

Procedure.

Barium trisulfide was prepared by heating the calculated quantities of barium sulfide and sulfur in an evacuated, sealed tube. At the end of the reaction the mass was removed, crushed, and treated with carbon disulfide to determine whether or not the reaction had gone to completion. No free sulfur was found, and an analysis of the product showed that its composition agreed with the formula BaS_3 .

1) Submitted by W. S. Miller to the faculty of Syracuse University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.

2) King, A. J., Preliminary paper presented before the American Chemical Society at Indianapolis, April 1931. See abstracts of this meeting. Bernal, J. D., and others, *Z. Kristallogr.* **92** (1935) 344. Natta, G., *Gazz. chim. Ital.* **62** (1932) 444.

3) Pauling and Huggins, *Z. Kristallogr.* **87** (1934) 204.

Preliminary studies of the X-ray powder photographs showed diffraction lines which agreed with a simple tetragonal lattice in which the axial ratio is $c_0/a_0 = 0.86$; $a_0 = 4.82 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.16 \text{ \AA}$. Using these dimensions and the density measured by the pyknometer method (3.64) there was found to be one molecule per unit cell according to the equation

$$\rho = n \cdot M/V.$$

The calculated density is 3.97.

With these data as clues, attempts were made to find an arrangement of barium and S_3 groups which would satisfy the observed intensities of the diffraction lines. However, efforts to arrange the sulfur atoms in a tetragonal cell were futile. No agreement could be found between observed and calculated intensities for any one of the possible

tetragonal space groups. Best agreement was found for an orthorhombic cell four times the volume of the above. The following are the dimensions:

$$a = 8.32 \text{ \AA}$$

$$b = 9.64$$

$$c = 4.82$$

$$a : b : c = 0.86 : 1 : 0.50.$$

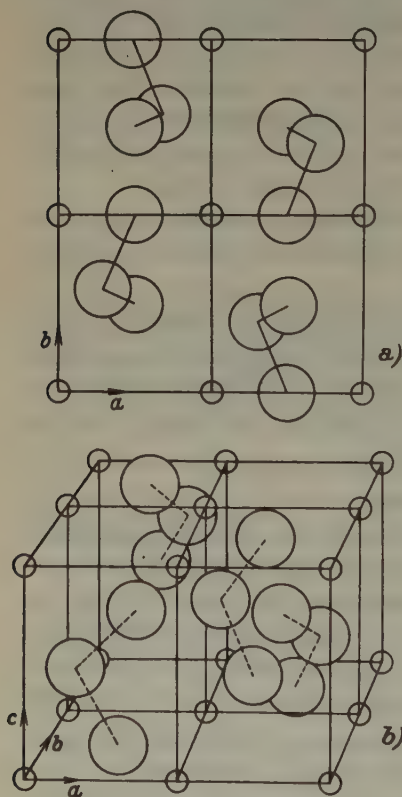


Fig. 4. (a) Projection on the c-face. (b) A three-dimensional view. (The small circles represent barium positions.)

There are four molecules in the unit cell. Table I shows the spacings, d_{hkl} , calculated for this cell compared with the observed spacings.

Some approximate calculations seemed to indicate that the end sulfurs of each S_3 group were in or near the centers of the quartercell faces. This resulted in the following positions for the barium and sulfur atoms:

$$Ba: 000; \frac{1}{2}00; 0\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$$

$$S: \frac{1}{4}\frac{1}{4}0; \frac{1}{4}\frac{1}{4}0; \frac{1}{4}\frac{1}{4}0; \frac{1}{4}\frac{1}{4}0;$$

$$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2};$$

$$uvw; \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+v, \bar{w}; \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-v, \bar{w}; \bar{u}\bar{v}w.$$

Table I. Comparison of Observed and Calculated d 's.

(hkl)	$d_{\text{cal.}}$	$d_{\text{obs.}}$	(hkl)	$d_{\text{cal.}}$	$d_{\text{obs.}}$	(hkl)	$d_{\text{cal.}}$	$d_{\text{obs.}}$
010	9.64	—	330	2.099	2.09	160	1.577	1.58
100	8.32	—	122	2.086		013	1.583	
110	6.31	—	141	2.086		350	1.582	
020	4.82	4.82	202	2.084		520	1.572	
001	4.82		240	2.084		440	1.575	
			400	2.08		402	1.575	
011	4.31	(4.31)	212	2.037	—	332	1.582	—
		(v. v. w.)	410	2.03		412	1.552	
120	4.16	4.16	050	1.928		511	1.522	
101	4.16		032	1.928	1.92	113	1.555	1.538
200	4.16		420	1.91		061	1.523	
111	3.82	(3.83)	401	1.91		023	1.523	
210	3.82		222	1.913		441	1.496	
			331	1.925		123	1.498	
021	3.40	3.42	241	1.913		521	1.495	1.508
030	3.21	—	132	1.878	—	161	1.498	
220	3.15	3.17	150	1.878		052	1.502	
121	3.15+		411	1.87		260	1.498	
201	3.15		340	1.818	—	351	1.502	
130	2.995	3.00	302	1.818		203	1.498	
211	2.99		051	1.789		422	1.496	
300	2.77	—	312	1.786	1.781	152	1.478	—
031	2.67	2.65	421	1.775		530	1.475	
221	2.64		151	1.750		213	1.479	
310	2.66	—	250	1.749	—	033	1.434	1.43+
230	2.54		430	1.745		261	1.43	
131	2.54		232	1.749		223	1.43	
002	2.41	2.42	042	1.701	1.71+	252	1.427	—
040	2.41		322	1.70		133	1.427	
320	2.40		341	1.70		450	1.413	
301	2.40		142	1.669	(1.663)	432	1.413	—
012	2.33	—	500	1.661	(v. v. w.)	531	1.41	
311	2.33	—	251	1.645	—	600	1.386	
140	2.31	—	431	1.64		360	1.39	—
102	2.31	—	510	1.639		303	1.39	
112	2.248	—	060	1.601	—	610	1.37	
231	2.25	—	003	1.601		502	1.37	—
041	2.152	2.16	242	1.576	1.58	540	1.37	
022	2.15		501	1.572		313	1.374	—
321	2.15		103	1.577		451	1.356	
						233	1.356	—
						512	1.355	

Table I (continuation).

(hkl)	$d_{\text{cal.}}$	$d_{\text{obs.}}$	(hkl)	$d_{\text{cal.}}$	$d_{\text{obs.}}$	(hkl)	$d_{\text{cal.}}$	$d_{\text{obs.}}$
620	1.331	1.33 to 1.34	004	1.202	—	134	1.118	—
361	1.335		343	1.202		552	1.117	
604	1.334		362	1.202		304	1.106	—
323	1.335		602	1.199		314	1.098	
062	1.335		014	1.193	—	651	1.096	—
043	1.335		612	1.190	—	263	1.096	
611	1.317	1.32 to 1.33	104	1.190		234	1.088	1.075 to 1.088
352	1.32		542	1.189		533	1.088	
541	1.316		114	1.181	—	044	1.077	
442	1.318		253	1.181		324	1.077	
522	1.316		433	1.182		643	1.074	
143	1.317	1.275 to 1.282	024	1.165	1.165	144	1.068	—
162	1.317		622	1.163		363	1.051	
621	1.281		641	1.163		553	1.049	1.048 to 1.053
333	1.273		124	1.156	—	660	1.050	
243	1.271		204	1.156		603	1.050	
262	1.271	(1.27) (v. v. w.)	503	1.155	—	404	1.041	—
630	1.272		560	1.155		334	1.045	
403	1.269		214	1.149	—	613	1.042	
460	1.269		513	1.148		244	1.042	
413	1.258	—	063	1.137	—	562	1.041	
532	1.258		453	1.132		543	1.041	
550	1.258		353	1.128	1.125 to 1.13	414	1.036	1.022 to 1.029
053	1.233	1.235	034	1.128		504	1.030	
631	1.229		632	1.124		661	1.025	
423	1.228		163	1.124		623	1.025	
640	1.218	1.212	224	1.124	1.13	053	1.021	
153	1.218		443	1.123				
452	1.217		462	1.123	—			
551	1.217		561	1.122				
461	1.217		523	1.122				
650	1.209							

The space group is $P_{2,2,2} (V^3)$. Wyckoff gives two sets of two equivalent positions, (a) $00u$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{u}$, (b) $0\frac{1}{2}u$; $\frac{1}{2}0\bar{u}$, and a set of four equivalent positions, (c) xyz ; $x+\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}-y$, \bar{z} ; $\frac{1}{2}-x$, $y+\frac{1}{2}$, \bar{z} ; $\bar{x}\bar{y}z$. It will be seen that the barium ions fall in two sets of two equivalent positions, and the sulfur atoms in three groups of four equivalent positions.

The structure factor for this arrangement calculates to be:

$$\begin{aligned} F' = & \overline{Ba} [1 + e^{\pi i h} + e^{\pi i k} + e^{\pi i (h+k)}] + 2\overline{S} [\cos \pi h/2] [2 \cos \pi k/2 + 2 \cos \pi l - e^{\pi i l}] \\ & + 2\overline{S} [e^{\pi i l}] [\cos \pi h/2 \cos \pi k] - 2\overline{S} [e^{\pi i l}] [\sin \pi h/2 \sin \pi k] \\ & + 2\overline{S} [\cos 2\pi (hu + kv)] [\cos 2\pi lw] + 2\overline{S} [\cos 2\pi (hu + kv)] [i \sin 2\pi lw] \\ & + 2\overline{S} [e^{\pi i (h+k)}] [\cos 2\pi (hu - kv)] [\cos 2\pi lw] \\ & - 2\overline{S} [e^{\pi i (h+k)}] [\cos 2\pi (hu - kv)] [i \sin 2\pi lw]. \end{aligned}$$

This can be simplified into the following classes for different values of hkl :

1. hkl , even, even, even:

$$\begin{aligned} F' = & 4\overline{Ba} + 4\overline{S} [\cos \pi h/2] [\cos \pi k/2 + 1] \\ & + 4\overline{S} [\cos 2\pi lw] [\cos 2\pi hu] [\cos 2\pi kv] \\ & + 4\overline{S} [i \sin 2\pi lw] [\sin 2\pi hu] [\sin 2\pi kv]. \end{aligned}$$

2. hkl , even, even, odd:

$$\begin{aligned} F' = & 4\overline{Ba} + 4\overline{S} [\cos \pi h/2] [\cos \pi k/2 - 1] \\ & + 4\overline{S} [\cos 2\pi lw] [\cos 2\pi hu] [\cos 2\pi kv] \\ & + 4\overline{S} [i \sin 2\pi lw] [\sin 2\pi hu] [\sin 2\pi kv]. \end{aligned}$$

3. hkl , even, odd, even; even, odd, odd; odd, even, even; odd, even, odd:

$$\begin{aligned} F' = & 4\overline{S} [\cos 2\pi lw] [\sin 2\pi hu] [\sin 2\pi kv] \\ & - 4\overline{S} [i \sin 2\pi lw] [\cos 2\pi hu] [\cos 2\pi kv]. \end{aligned}$$

4. hkl , odd, odd, even; odd, odd, odd:

$$\begin{aligned} F' = & 4\overline{S} [\cos 2\pi lw] [\cos 2\pi hu] [\cos 2\pi kv] \\ & + 4\overline{S} [i \sin 2\pi lw] [\sin 2\pi hu] [\sin 2\pi kv]. \end{aligned}$$

Determination of the parameters.

From a rough packing model of the structure it was evident that the end S atoms of the S_3 group would of necessity lie very close to the centers of the quarter-cell faces. Further, considering the previous work on the polythionates¹⁾ and rhombic sulfur²⁾ it was probable that the $S-S$ distance would lie somewhere between the value 2.08 Å and 2.16 Å. In Fig. 2 it may be seen that with the end sulfur atoms S' and S'' at the centers of the quarter-cell faces, and with a fixed $S'-S''$ distance, all possible positions of S'' will describe an arc the length of which ($A-B$) will be limited by the radii of S' , Ba'' , and the S' of neighboring S_3 groups. The parameters for any position of S'' on this arc may readily be determined by geometric construction.

1) Zachariasen, Z. Kristallogr. 89 (1934) 529.

2) Warren and Burwell, J. chem. Physics 3 (1935) 6.

The usual intensity relation for powder diffraction was used in calculating the relative intensities:

$$I \sim j \Theta F^2.$$

Where F' is the structure factor,

$$\Theta = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta},$$

and j is the number of the contributing planes. Table II shows the comparison of the observed intensities with those calculated for the best position of S' .

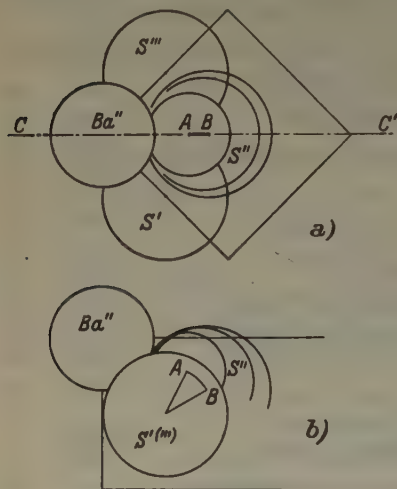


Fig. 2.

Fig. 2. (a) Projection on a portion of the b -face. (b) View perpendicular to the plane $C-C'$ of (a) above.

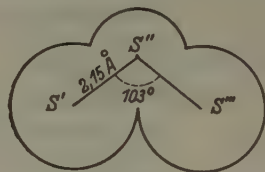


Fig. 3.

Fig. 3. The trisulfide ion.

Table II.

Comparison of Observed and Calculated Intensities:

			$u = 0.124$ $v = 0.309$ $w = 0.382$		
(hkl)	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$	(hkl)	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
010	—	0.0	140, 102	—	5.6
100	—	0.0	112, 231	—	5.0
110	—	3.5	041, 022, 321	m.	163.
020, 001	m. s.	383.	330, 122, 141	—	—
011	—	0.8	202, 240, 400	m.	159.
120, 101, 200	v. w.	53.	212, 410	—	neg.
111, 210	v. v. w.	25.	050, 032, 420, 401,	—	—
021	w. m.	102.	222, 331, 241	m. s.	468.
030	—	0.0	132, 150, 411	—	2.0
220, 121, 201	s.	450.	340, 302	—	2.8
130, 211	v. v. w.	14.	051, 312, 421	v. v. w.	17.
300	—	0.0	151, 250, 430, 232	—	1.2
031, 221, 310	v. s.	561.	042, 322, 341	w.	94.8
230, 131	—	4.3	142, 500	—	neg.
002, 040, 320, 301	m.	256.	251, 431, 510	—	1.5
012, 311	—	2.5	060, 003	—	45.

Table II (continuation).

(hkl)	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$	(hkl)	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
242, 501, 103, 160,			621	w.	79.
013, 350, 520, 440, m.		158.			broad line
402, 332			333, 243, 262, 630	w.	71.
412, 511, 113	—	1.3	403, 460	v. v. w.	25.
061, 023	w.	10.9	413, 532, 550	—	0.5
441, 123, 521, 161,			053, 631, 423	v. v. w.	13.
052, 260, 351, 203, m. s.		192.	640, 153, 452,		
422			551, 461, 650	v. v. w.	18.
152, 530, 213	—	1.6	004, 343, 362	—	11.
033, 261, 223	m.	214.	602	—	4.
600, 303	—	3.4	014, 612, 104, 542	—	neg.
610, 502, 540, 313	—	2.4	114, 253, 433	—	1.
451, 233, 512	—	1.0	024, 622, 641	w.	65.
620, 361, 601,					
323, 062, 043	w.—	86.			
		broad line			
541, 442, 522,					
611, 352, 143, 162	w.—	82.			

Discussion.

It is evident from the agreement between the observed and calculated intensity data that the structure chosen for BaS_3 is very close to the correct one. The parameters, $u = 0.124$, $v = 0.309$, $w = 0.382$, result in an $S' - S''$ distance within the ion of 2.15 \AA and an angle of 103° for the $S' - S'' - S'''$ configuration. Zachariasen¹⁾ has found the $S - S$ distance and the angle to be 2.17 \AA and 103° respectively in $K_2S_3O_8$, and Warren and Burwell²⁾ have found these to be 2.12 \AA and 105° in rhombic sulfur. The sulfur atoms in the S_3 ion are approximately at the homopolar bond distance 2.08 \AA calculated by Pauling and Huggins³⁾. In this respect the polysulfide ion is analogous to the peroxide ion.

The distance between each of the end sulfur atoms and the nearest barium ion, $Ba - S'$, is 3.18 \AA . This is in excellent agreement with the $Ba - S$ distance (3.175 \AA) in BaS and indicates that each of the end

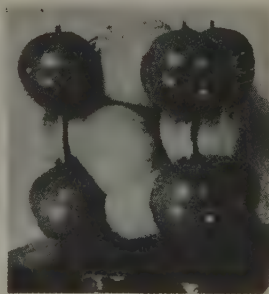


Fig. 4. Packing model of one quarter-cell showing the trisulfide ion and two S' atoms of neighboring S_3 ions. The darker spheres represent barium ions.

1) Loc. cit. 2) Loc. cit. 3) Loc. cit.

atoms possesses the full radius of the sulfide ion in barium sulfide. This is of interest because both the sulfide ion in BaS and the trisulfide ion in BaS_3 have received the same number of valence electrons from barium. This again is in agreement with the results found in the peroxides, where the oxygens of the O_2 ion possess the radius of oxygen in the oxides.

The distance between the middle sulfur, S'' , and the nearest S' of a neighboring S_3 ion is 3.07 Å and between S'' and the nearest barium atom is 2.75 Å. If we assume an average radius of 1.43 Å for the barium ion, the radius of the end sulfurs will be 1.75 Å, and of the middle sulfur, 1.32 Å. Although S'' apparently has a radius of 1.32 Å as determined from its position relative to the barium ion and the nearest S' of a neighboring S_3 group it does not necessarily follow that it possesses so large a radius. From packing considerations it is evident that the barium and S' ions fix the size of the cell, and hence the space available to the S'' atoms. Therefore the radius of the latter may well be less than 1.32 Å.

This work is being continued with other polysulfides.

The authors wish to express appreciation for the valuable assistance of Dr. Charles M. Schwartz of this department.

Summary.

1. A study has been made of the structure of BaS_3 in view of determining the configuration of the S_3 ion.

2. BaS_3 has an orthorhombic lattice, $a_0 = 8.32$ Å, $b_0 = 9.64$ Å, $c_0 = 4.82$ Å; $a : b : c = 0.86 : 1 : 0.50$. Its space group is $P_{2,2,2}$ with four molecules in the unit cell.

3. The trisulfide ion is made up of three sulfurs distributed at an angle of approximately 103° to one another.

4. The $S-S$ distance within the ion was found to be 2.15 Å, which agrees with results found in previous work with polythionates and sulfur.

5. The radius of the end sulfurs external to the ion is 1.75 Å in agreement with that found in BaS .

6. The central sulfur has an apparent radius of 1.32 Å.

Bowne Hall of Chemistry Syracuse University, Syracuse,
New York, U.S.A.

Received June 18th, 1936.

The Crystal Structures of Alkyl Metallic Complexes.

By A. F. Wells, Crystallographic Laboratory, Cambridge.

Introduction.

Comparatively few co-ordination compounds containing 2-covalent metal atoms have been studied, particularly by X-ray methods, and triethyl arsine cuprous iodide appeared to be a suitable example for the purpose. The linear configuration of the ions $[CH_3 \cdot Tl \cdot CH_3]^+$ and $[CN \cdot Ag \cdot CN]^-$ has already been established¹⁾²⁾, and symmetrical molecules in which two groups are attached to a metal atom presumably have a similar shape. Preliminary work on the mercury mercaptides, $RS \cdot Hg \cdot SR$ (R = alkyl group), points to a rectilinear configuration of the $Hg-S$ bonds, and these compounds are now being further investigated. It was thought that triethyl arsine cuprous iodide would crystallise as molecules $(C_2H_5)_3AsCuI$, but a new and unexpected type of structure was found.

1. The Crystal Structure of Triethyl Arsine Cuprous Iodide.



Cell Size and Space Group.

The compound crystallises in the cubic system with dodecahedral habit, $\{110\}$ being the only form observed. The crystals are almost colourless, but on exposure to the air they undergo surface decomposition and become opaque.

Oscillation photographs taken with $CuK\alpha$ radiation give $a = 13.08 \pm .02$ Å. The density (by flotation) is 2.05, requiring 8 $(C_2H_5)_3AsCuI$ in the unit cell. Oscillation and Weissenberg photographs about the $[100]$, $[110]$ and $[111]$ axes show the absences characteristic of a body-centred lattice. It is interesting to note that the body-centring and dodecahedral development illustrate Fedorov's rule relating to crystal habit and lattice type. A Laue photograph taken along $[100]$ shows full (O_h) cubic symmetry. A body-centred space group is required in which each of the atoms I , As and Cu may occupy 8-fold positions. This condition eliminates groups of the T_h , O and O_h classes, and the only space group consistent with the Laue symmetry is $I\bar{4}3m$ (T_d^3).

1) Powell, H. M., and Crowfoot, D., Z. Kristallogr. 87 (1934) 370.

2) Hoard, J. L., Z. Kristallogr. 84 (1933) 231.

The Equivalent Positions.

In this space group the atoms will occupy the following equivalent positions (axes as in "International Tables").

- (000) and $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) +$
I— (8-fold): $uuu, u\bar{u}\bar{u}, \bar{u}u\bar{u}, \bar{u}\bar{u}u,$
As— (8-fold): $vvv, \text{etc.},$
Cu— (8-fold): $www, \text{etc.},$
CH₂— (24-fold): $x_1x_1z_1, \text{etc.},$
CH₃— (24-fold): $x_2x_2z_2, \text{etc.}$

The iodine, arsenic and copper atoms lie on 3-fold axes in the diagonal planes of symmetry (110), and since in this space group the 3-fold axes intersect in the points (000) and $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, there is a tetrahedral arrangement of each atom about these points. The length of the side of this tetrahedron i. e. the distance between neighbouring atoms of the same kind on different 3-fold axes is $2\sqrt{2}ua$ for a parameter 'u'. The intermolecular distances *I*—*I* in solid iodine¹) are 3.54 Å (in the *b* plane) and 4.35 Å (in adjacent planes), corresponding to values of 'u', 0.095 and 0.117 respectively. The iodine parameter *u* is therefore not likely to be less than 0.095, and no parameter will be less than, say, 0.055, which gives an interatomic distance of 2.05 Å.

Trial Structures.

The structure factor for the planes *h h 0* is $\Sigma 8f. \cos^2 hu$ for the atoms in the 8-fold positions, i. e. it is always positive. The absence of (10.10.0) — (990) has an appreciable intensity — suggests that all the parameters lie within the ranges .02—.03, .07—.08, .12—.13, .17—.18, etc., neglecting the contribution from the carbon atoms which may be positive or negative. The range .02—.03 can be excluded for the reason given above. Also, the weakness of (770) compared with (660) and (880) indicates parameters not very different from the values .11, .18, .25, .32, .39, and .46. It is found that the intensities calculated from the parameters $u = .12, v = .33$ and $w = .22$ give very satisfactory agreement with the observed intensities in the series *h h 0* (*h* from 1 to 10). Moreover these parameters correspond to a linear molecule, $(C_2H_5)_3As-Cu-I$ with intramolecular distances approximately those to be expected, taking the radius of Cu^I to be about 1.18 Å in 2-coordination. In addition, all the interatomic distances in such a structure would be quite satis-

1) Harris, P. M., Mack, E., and Blake, F. C., J. Amer. chem. Soc. 50 (1928) 4583.

factory (see below), yet it is clearly not the structure of the compound, since no reasonable modification of this arrangement will explain the intensities observed for reflexions $h00$ and $hk0$. The permissible variation of the parameters is small in such a structure. There are four triethyl arsine groups arranged tetrahedrally around each of the points (000) and $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, and an increase in the arsenic parameter v brings carbon atoms of different arsine groups too close to one another, unless considerable distortion of the triethyl arsine is permitted. The lower limit for v is determined by the $I-Cu$ and $Cu-As$ separations. More freedom would be allowed in the space group of lower symmetry, $I 2_13 (T^6)$, in which the three-fold axes do not intersect. If this were the correct space group, however, lower Laue symmetry should be observed, and furthermore attempts to explain the observed intensities by means of structures based on T^6 also failed. It is therefore certain that molecules of triethyl arsine cuprous iodide do not exist in the crystal.

Approximate Parameters.

A one-dimensional projection (Fig. 1) of the electron density on the $[110]$ axis was made using F 's for the planes (110) to $(10.10.0)$ obtained from visually estimated intensities of the spots on Weissenberg photographs. This curve shows a large peak corresponding to a parameter of ca. .115—.125, which may safely be attributed to iodine, a smaller peak at .07 and a third at .18. The fact that the curve shows a minimum at .22 is further evidence against a linear molecule, which would require a copper atom at about .22. The same maxima are shown if, instead of F , $Fe^{-B \sin^2 \theta}$ is used, and by introducing this artificial 'temperature factor' spurious diffraction effects are probably eliminated.

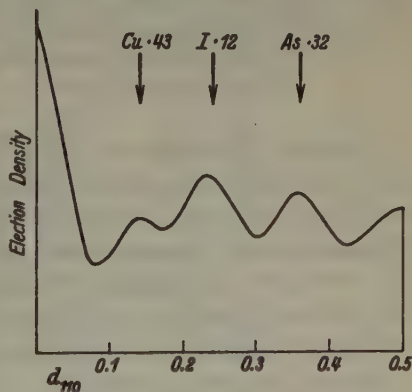


Fig. 1. Electron density projected on the $[110]$ axis — $(C_2H_5)_3 \cdot As \cdot CuI$ (in arbitrary units).

Assuming this iodine parameter (.115—.125), the signs of the F 's of the stronger $h00$ and $hk0$ planes may be deduced (those of $hk0$ being all positive), and a crude two-dimensional Fourier projection on (001) was made to determine the positions of the As and Cu atoms. An atom was clearly shown at about .18 (or $\frac{1}{2}$ —.18) and probably another at

about .07 (or $\frac{1}{2} - .07$). It should be remembered that atoms lying on the $[111]$ and $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ axes fall on the same line in the projection. Hence an atom having coordinates $xx0$ in the projection may have in the structure coordinates xxx or $xx\bar{x}$, the latter being derived from $(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x)$ by operation of the symmetry elements. The parameter ca. .18 may be ignored since it brings an atom too near the iodine at .12, and using the parameters $u = .12$ (I) and .32 (As or Cu), the signs of all except three of the F_{hko} 's may be fixed. The projection shown in Fig. 2 was then drawn, and it shows clearly that the third atom occurs at about .07 (or .43). The value .07 is impossibly close to the iodine, and the only permissible combination is

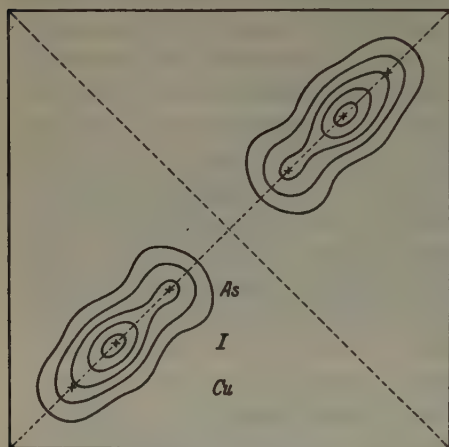


Fig. 2. Projection on base of cell, of $(C_2H_5)_3As \cdot CuI$ showing one quarter of the unit cell. The crosses mark the positions of the heavy atoms.

Iodine ca. .12,
 Arsenic .31—.33,
 Copper .42—.44.

The arsenic and copper may not be interchanged, since there would not be sufficient room for the large triethyl arsine groups attached to an atom at .42—.44. The structure does not lend itself very well to the determination of parameters by the Fourier method on account of the appreciable overlapping of the atoms in the projection on (001) , but the use of such a rough projection led to a determination of the approximate positions of the copper and arsenic atoms once the iodine parameter had been estimated. No assumptions concerning the interatomic distances were made apart from assuming a minimum value for any parameter.

Determination of Parameters.

The parameters were then determined more accurately using the high order hko reflexions. Since the structure factors for such planes involve all the parameters, v and w were varied simultaneously over a small range while u was given various fixed values at intervals of .005. For each discrete value of u (from .11 to .14) F_{hko} was calculated for

various combinations of v and w (v from .31 to .34, and w from .41 to .44). The use of inequalities between the observed F 's of fourteen high-order $hk0$ planes, e. g., $4.10.0 > 4.14.0 < 4.12.0$, and $6.10.0 < 6.14.0 > 6.12.0$, made it possible to exclude regions in these vw diagrams, so that for each value of u from .115—.135 small areas were left which represented possible combinations of v and w for that particular value of u . The F 's of these planes were then calculated for twenty five combinations of u , v and w , and the best general agreement with observation was obtained with $u = .120$, $v = .320$ and $w = .430$. A reduction in u (v and w being kept constant) is undesirable since it reduces 790 and 9.11.0 and increases 990, while an increase in u decreases 8.10.0 far too much. An increase in the arsenic parameter v has a similar effect on 790, 9.11.0 and 990, while a decrease makes 6.10.0 (absent) too large compared with 4.10.0 and 8.10.0 which are both present. The value .43 for w , when combined with $u = .12$ and $v = .32$, was found to be the most satisfactory in explaining the relations between the high order $hk0$ planes. It is

Table I. Intensities for $(C_2H_5)_3As \cdot CuI$.

Plane	$\frac{1}{2}F$	$F'_{\text{obs.}}$	$F'e^{-3 \cdot 3 \sin^2 \theta}$	Plane	$\frac{1}{2}F$	$F'_{\text{obs.}}$	$F'e^{-3 \cdot 3 \sin^2 \theta}$
110	+ 107	63	62	770	+ 55	35	12
200	— 20	10	9	680	— 13	33	11
220	+ 45	37	34	1000	+ 31	30	21
130	— 50	38	34	2100	— 15	0	0
400	— 95	100	84	590	— 50	63	21
330	+ 85	65	52	4100	— 21	22	6.5
240	+ 4	0	0	880	+ 107	90	23
150	— 55	50	37	790	+ 55	50	13
440	+ 88	88	60	3110	— 10	0	0
350	— 4	0	0	6100	+ 10	0	0
600	— 4	10	6	2120	— 2	0	0
260	— 44	48	30	5110	+ 50	25	5.5
550	+ 110	83	46	4120	+ 50	25	5
170	— 3	0	0	990	+ 72	50	9
460	+ 8	20	14	8100	+ 12	14	2.5
370	— 40	30	13	7110	— 23	0	0
800	— 5	0	0	3130	+ 52	22	3
280	+ 7	14	6.5	6120	+ 11	0	0
660	+ 60	64	28	2140	+ 34	16	1.5
570	— 20	0	0	10100	+ 10	0	0
480	— 50	55	23	9110	— 48	32	3
190	+ 10	15	6	8120	— 70	43	4
390	— 16	0	0	7130	— 41	25	2
				6140	— 39	20	1

not possible to locate the carbon atoms on the basis of intensity comparisons and their parameters were fixed by considerations of packing at

$$x_1 = .365, z_1 = .18,$$

$$x_2 = .30, z_2 = .10.$$

These correspond to an angle of 100° between the $Cu-As$ and $As-CH_2$ bonds, but it is quite possible that the distortion of the tetrahedral angles may be shared between this angle and that between the $As-CH_2$ and CH_2-CH_3 bonds. In calculating F_{hkl} the contribution from the carbon atoms has been omitted, since it is always small and usually negligible, but it is included in the calculated F 's for the planes $h00$, $hh0$ and $hk0$, where it is sometimes appreciable.

Table I shows the observed and calculated values of F for reflexions $h00$, $hh0$ and $hk0$, where

$$F'_{\text{obs.}} = I_{\text{estimated}} / \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \right)^{\frac{1}{2}}$$

The intensities were estimated on a Weissenberg photograph about $[100]$. Discrepancies between $F'_{\text{obs.}}$ and $F_{\text{calc.}}$ for very weak reflexions

Table II. Intensities for $(C_2H_5)_3As \cdot CuI$ (continuation).

[440] axis					
Plane	$\frac{1}{2}F$	$I_{\text{obs.}}$	Plane	$\frac{1}{2}F$	$I_{\text{obs.}}$
112	20	w	228	33	w
222	48	s	662	53	m+
114	71	s	338	9	vw
332	32	m+	556	39	w
224	18	w	664	16	vw
334	51	s	448	59	s—
442	66	s—	1110	62	s—
116	53	s—	666	67	s—
226	100	vs	2210	96	s
444	76	s	558	9	a
552	9	a	3310	65	s—
336	68	s+	4410	63	s—
118	18	vw	668	46	m
554	54	m+	5510	49	w
446	38	m	6610	65	m
[441] axis					
231	46	s—	473	33	vw
341	48	s—	572	49	m
352	70	s	671	29	w
451	63	s	553	64	m
462	14	a	682	36	w
561	50	m	781	48	w

are not very significant, since the intensity of weak spots is difficult to estimate and a small alteration in the estimated intensity causes a large alteration in $F'_{\text{obs.}}$, especially when the polarisation factor is small. Neither extinction nor temperature factor were allowed for, so that at very small and at large values of $\sin \theta/\lambda$, the calculated F exceeds the observed value. Table II contains data from Weissenberg photographs

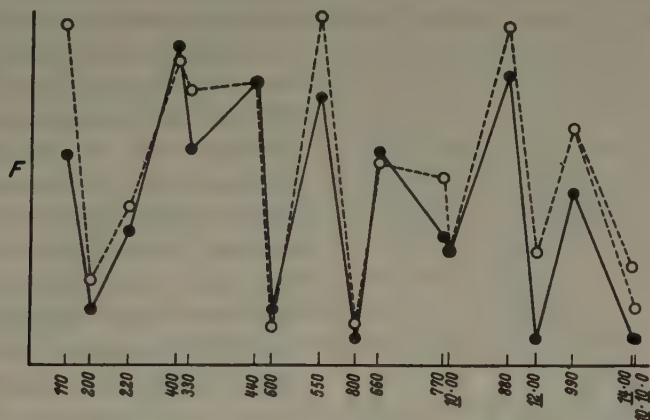


Fig. 3a. Observed and calculated F values for $h00$ and $hk0$ planes.

—○— $\frac{1}{2}F$ calculated
—●— F' observed.

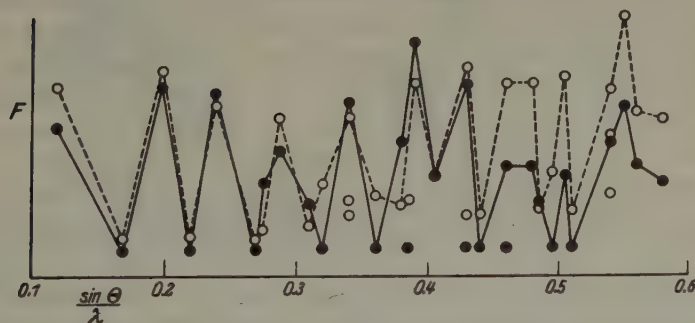


Fig. 3b. Observed and calculated F values for $hk0$ planes. $(C_2H_5)_3As \cdot CuI$.

about the $[1\bar{1}0]$ and $[111]$ axes: indices $(h h g)$ and $(h, \bar{h} + \bar{l}, l)$ respectively. The above data are shown in a graphical form in Fig. 3. The last column in Table I gives $F'e^{-3 \cdot 3 \sin^2 \theta}$. The series of observed F' values is clearly not convergent and an artificial temperature factor was introduced to reduce the final F' 's to about one tenth of their original values, and these quantities were used for the projection on the base of the unit cell.

Discussion of the Structure.

The structure is illustrated in Fig. 4 which is diagrammatic in that the positions of the atomic centres correspond to the parameters given, but the atoms have been drawn with arbitrary radii in order to make the diagram clearer. For this reason also, certain of the atoms (viz., 4 $AsEt_3$ groups, 2 Cu and 2 I) have been omitted. Each copper atom,

in addition to being attached to one arsenic atom, has three equidistant copper neighbours and also three equidistant iodine neighbours. The distance between two copper atoms is 2.60 Å, intermediate between that found in metallic copper (2.55 Å) and twice the covalent radius (2.70 Å), but the fact that this is slightly less than the distance $Cu—I$ is not very significant since the $Cu—Cu$ separation is more sensitive to

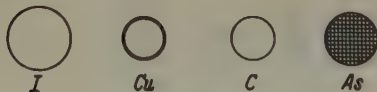
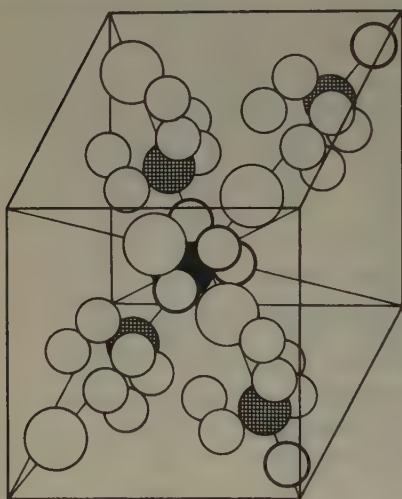


Fig. 4a.

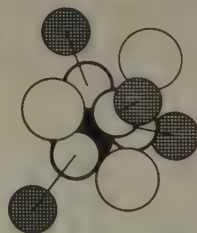


Fig. 4b.

Fig. 4a. Unit Cell of Structure of $(C_2H_5)_3As \cdot CuI$.

Fig. 4b. The macro-molecule $Cu_4I_4As_4(C_2H_5)_{12}$ (ethyl groups omitted).

slight alterations in the parameters than is the $Cu—I$ distance. The $Cu—I$ distance is found to be 2.66 Å, very nearly the same as in cuprous iodide (2.62 Å). It will be seen that each iodine atom is surrounded by three copper and three carbon atoms in the form of a distorted octahedron, the carbon atoms being at a much greater distance (3.34 Å) from the iodine than the copper atoms. This point will be referred to later. Each arsenic atom has four nearest neighbours, the three carbon atoms of its own ethyl groups and one copper atom. These form a flattened tetrahedron, the $Cu—As$ distance being 2.50 Å, which may be compared with the sum of the tetrahedral

radii¹⁾ (2.53 Å). The *As*—*C* separation was assumed to be 1.95 Å, the sum of the tetrahedral radii. The *I*—*I* separation is 4.45 Å and the shortest distance between *CH*₂ and *CH*₃ of different triethyl arsine groups is 3.77 Å.

The structure is in one respect similar to that of cuprous iodide, for if the formula of the compound be written [*Et*₃*As*·*Cu*]*I*, then each iodine atom is surrounded by four [*Et*₃*AsCu*] groups and each [*Et*₃*AsCu*] by four iodine atoms. But whereas in cuprous iodide each *I* is similarly linked to 4 *Cu*, here each *I* is surrounded octahedrally by 3 *Cu* and 3 *C*, and the large distance between *I* and *C* (3.34 Å.) indicates that the binding between these atoms is only of the van der Waals type. This applies to each of the four iodine atoms grouped tetrahedrally around the points (000) and ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$). The copper atoms are grouped in a similar way (on the remaining three-fold axes) about the same points in the lattice, and to each copper atom is attached a triethyl arsine group. It is clear, therefore, that the structure must be regarded as built up of the macro-molecules *Cu*₄*I*₄(*Et*₃*As*)₄, of which there are two per cell with centres at (000) and ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$).

The nucleus of this group consists of a tetrahedron of copper atoms, of side 2.60 Å, and an iodine atom rests on each face of the tetrahedron. An arsenic atom is attached to each copper atom, the triethyl arsine groups being directed away from the corners of the tetrahedron. Each iodine is bound on the one side to three copper atoms by covalent bonds, and on the other side to three carbon atoms by residual forces, and it is this fact which leads to the existence in the crystal of well-defined macro-molecules. The forces within each such molecule are entirely of a covalent nature, while those between different molecules are of the van der Waals type. The molecular nature of the crystal manifests itself in the physical properties, for the compound is appreciably soluble in benzene, ethylene dibromide and carbon tetrachloride. Unfortunately the melting point has not yet been determined, for on heating in air the substance loses triethyl arsine before melting (the analogous *Et*₃*P*·*CuCl* melts at 103—104°²⁾), and its instability in boiling solvents together with its rather small solubility in the cold make molecular weight determinations difficult. It is not known therefore whether the simple molecule *Et*₃*As*·*CuI* exists at all, for the molecular weights of similar compounds in solution are abnormal. For example, cryoscopic measurements on (*C*₄*H*₉)₃*P*·*CuI* and (*C*₅*H*₁₁)₃*P*·*CuI* give values between three and four

1) Pauling, L., and Huggins, M. L., Z. Kristallogr. 87 (1934) 205.

2) Arbusof, A. E., J. Russ. Phys. chem. Soc. 38, (ii) 293.

times the normal molecular weights¹). In view of the fact that molecular weight data are available for these compounds only, the structure of tributylphosphine cuprous iodide is discussed below, utilising the conception of a four-fold molecule of the type described here. In the third section of this paper, some preliminary data on triethylarsine silver iodide are considered from the same point of view. The fact that the unit in the crystal is $Cu_4I_4(Et_3As)_4$ must not, however, be taken to indicate that the unimolecular form cannot exist, for in the formation of a crystal other factors come into play in addition to those which determine the stability of the molecule in solution. This is particularly evident here, for both the true structure and the trial structure represent satisfactory ways of packing the atoms into the available space, and it is therefore interesting to compare the atomic environments in the two cases. These are shown in Table III.

Table III. Interatomic Distances in $(C_2H_5)_3As \cdot CuI$.

Atomic Environment in Trial Structure				Actual Neighbours	
I	Cu	2.45 Å		$3 Cu$	2.66 Å
	$3 I$	3.6		$3 CH_3$	3.34
	$6 CH_3$	3.7		$3 I$	4.45
Cu	As	2.36		As	2.50
	I	2.45		$3 Cu$	2.60
	and various C			$3 I$	2.66
As	$3 CH_3$	1.95		$3 CH_3$	1.95
	Cu	2.36		Cu	2.50
	$3 I$	4.1		$3 I$	4.1

The formation of molecules from a crystal containing only ions is a property of many metallic halides. The molecular weights of a number of halides have been determined from vapour density measurements and three typical examples are given below together with the grouping of halogen atoms around the metal in the crystal

	Crystal	Vapour
$NaCl$	$[NaCl_6]$ $[ClNa_6]$ (ionic)	$NaCl$ (2000°)
$FeCl_3$	$[FeCl_6]$ $[ClFe_3]$ (ionic)	Fe_2Cl_6
CuI	$[CuI_4]$ $[ICu_4]$ (covalent)	Cu_2I_2

In crystalline cuprous iodide each Cu is equidistant from four I atoms, and in order to form a molecule of CuI (which appears to exist in dilute

1) Purdie, D., Unpublished data.

solutions in organic solvents) atoms of copper and iodine must pair up when the crystal dissolves. It can be seen from the structure that molecules of $Et_3As \cdot CuI$ could be formed from the crystal in the same way, so that the constitution of such a compound in solution or in the vapour state cannot necessarily be deduced from its crystal structure.

2. Note on the Crystal Structure of Tributylphosphine Cuprous Iodide. (C_4H_9)₃P · CuI.

The compound forms colourless hexagonal prisms (11 $\bar{2}$ 0) with moderate negative birefringence. The dimensions of the hexagonal unit cell, obtained from layer line separations on oscillation photographs ($CuK\alpha$ radiation) are:

$$c = 23.7 \text{ \AA}, \quad a = 22.4 \text{ \AA}.$$

The symmetry of oscillation photographs about the c axis shows that the principal axis is trigonal and that there is no horizontal plane of symmetry. Photographs about the a axis are symmetrical with respect to the equatorial line; those about a $[1\bar{1}00]$ axis are not. There are no systematic absences for general planes, so that the lattice is hexagonal and not rhombohedral. The only halvings are $000l$ for l odd and $h0\bar{h}l$ for l odd. These, together with the low Laue symmetry indicated by the oscillation photographs, limit the possible space-groups to $C\bar{3}c$ (D_{3d}^4) and $C3c$ (C_{3v}^3). The latter is more probable since the crystals are strongly pyroelectric. The density (by flotation) is 1.47, requiring 24 molecules in the unit cell. The fact that this number is a multiple of 4 shows that the compound may have a structure analogous to that of triethylarsine cuprous iodide.

The Atomic Positions.

In this space-group ($C\bar{3}c$) the general position is 6-fold with point symmetry 1 (C_1), and if it is assumed that the twenty four molecules form six 4-fold macro-molecules, then these must be placed in the cell with their centres in the positions:

$$\begin{aligned}xyz; \quad y-x, \bar{x}, z; \quad \bar{y}, x-y, z; \\x, x-y, z+\frac{1}{2}; \quad \bar{y}, \bar{x}, z+\frac{1}{2}; \quad y-x, y, z+\frac{1}{2}.\end{aligned}$$

In addition to the space-group halvings it is observed that for small angle reflexions ($h0\bar{h}0$) is thirded and ($hh\bar{2}\bar{h}l$) is halved for l odd. Further, (11 $\bar{2}$ 0) is the strongest reflexion recorded (see Table IV). These observations strongly suggest a hexagonal close packing of the 4-fold molecules, referable to a pseudo-cell with $a' = a/\sqrt{3} = 12.93 \text{ \AA}$ and axial ratio $c:a = 1.83$, and related to the larger unit cell as shown

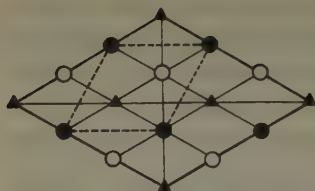


Fig. 5. Projection on (0004) of the packing of the macro-molecules in the unit cell of $(C_4H_9)_3P \cdot CuI$, and the relation of the pseudo-cell to the true unit cell.

- ▲ 3-fold axis
 Molecular centre at height
 ● z
 ○ $z + \frac{1}{2}$
 - - - - - Pseudo-cell.

in Fig. 5. Such an arrangement is derived from the general position in $C3c$ by putting $x = \frac{1}{3}$ and $y = 0$. The observations on planes $(h.k.\overline{h+k}.0)$ confirm this suggestion. Such planes should be observed only if $h-k=3n$, and reference to Table IV shows that this is the case. Further intensity comparisons are not justified since the macro-molecules cannot be treated as diffracting points for large angles of reflexion. Sufficient has been said, however, to show that the structure of the compound is essentially similar to that of triethylarsine cuprous iodide. It is hoped that further work will establish the existence of $Cu_4I_4R_4$ molecules (R = trialkyl arsine or phosphine) in other compounds of the general formula $R \cdot CuI$.

Table IV. Intensities observed for $(C_4H_9)_3P \cdot CuI$.

Plane	Observed I	Plane	Observed I
0002	s	40 $\overline{1}6$	w
0004	vw	40 $\overline{1}4$	m
0006	w	40 $\overline{1}2$	m
11 $\overline{2}0$	vs	40 $\overline{1}0$	—
22 $\overline{4}0$	ms	40 $\overline{1}2$	vs
33 $\overline{6}0$	m	40 $\overline{1}4$	m—
12 $\overline{3}0$	—	40 $\overline{1}6$	s+
13 $\overline{4}0$	—	20 $\overline{2}6$	ms
14 $\overline{5}0$	m	20 $\overline{2}4$	vw
23 $\overline{5}0$	—	20 $\overline{2}2$	vs
24 $\overline{6}0$	—	20 $\overline{2}0$	—
11 $\overline{2}2$	m	20 $\overline{2}2$	vw
11 $\overline{2}1$	vw	20 $\overline{2}4$	vw
11 $\overline{2}\overline{1}$	vw	20 $\overline{2}6$	w
11 $\overline{2}2$	m	30 $\overline{3}2$	vw
		30 $\overline{3}0$	s
		30 $\overline{3}2$	—

3. The Unit Cell and Space-group of Triethylarsine Silver Iodide. $(C_2H_5)_3As \cdot AgI$

This compound crystallises as colourless crystals belonging to the tetragonal system, the usual habit being bipyramids terminated by $c(001)$.

Oscillation photographs taken with $CuK\alpha$ radiation gave the following approximate cell dimensions (from layer line separations); $a = 10.7 \text{ \AA}$, $c = 19.7 \text{ \AA}$. The crystals appear to be decomposed by X-rays. The density of the crystals (determined by flotation) is 2.24, requiring 8 molecules of $(C_2H_5)_3As \cdot AgI$ in the unit cell. The symmetry of oscillation photographs about the $[001]$, $[100]$, and $[110]$ axes shows that the Laue symmetry is D_{4h} , and the halvings observed are those due to a body-centred lattice only. We have therefore five possible space-groups: $I 42$ (D_4^9), $I 4/mmm$ (D_{4h}^{17}), $I 4mm$ (C_{4v}^9), $I \bar{4}m2$ (D_{2d}^9), and $I \bar{4}2m$ (D_{2d}^{11}). As in the case of triethylarsine cuprous iodide the unit cell contains two macro-molecules, and of the above space-groups the first three are improbable since they would require the macro-molecules to lie on 4-fold axes with point symmetry 42 , $4/mmm$ or $4mm$ respectively. The probable space-group is therefore either $I \bar{4}m2$ or $I \bar{4}2m$, in each of which the point symmetry of the 2-fold positions is $\bar{4}2m$. Although the cell dimensions of this compound are quite different from those of the copper analogue, it will be seen that there are certain points of similarity which are brought out by the following comparison.

	Space-group	Number of macro-molecules in cell	Point symmetry
$Et_3As \cdot CuI$	$I \bar{4}3m$	2	$\bar{4}3m$
$Et_3As \cdot AgI$	$\left\{ \begin{array}{l} I \bar{4}2m \\ I \bar{4}m2 \end{array} \right.$	2	$\bar{4}2m$

Acknowledgements.

The material used in the investigation and the molecular weight data were provided by Mr. D. Purdie of the Chemical Laboratory, Cambridge, to whom I am greatly indebted. The preparation and properties of such compounds will be described later in another journal. I should like to thank Mr. J. D. Bernal for his very helpful advice and criticism at all stages of the work. The research was made possible by the award of a scholarship by The Queen's College, Oxford, and of a grant from the Department of Scientific and Industrial Research.

Summary.

Triethylarsine cuprous iodide is shown to exist in the solid state as four-fold molecules $Cu_4I_4(Et_3As)_4$, and a detailed analysis of the structure is given. The molecular weights of analogous compounds in organic solvents indicates that this is also the form in which such compounds exist in solution. Short notes are added on two other similar

compounds, $(C_4H_9)_3P \cdot CuI$ and $(C_2H_5)_3As \cdot AgI$, and it is shown that by utilising the conception of four-fold macro-molecules some progress may be made towards determining the structures of such compounds. The unit cells and space-groups are summarised below:

1. $Et_3As \cdot CuI$. Cubic, $a = 13.08 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Density 2.05. 8 molecules per unit cell. Space-group $I\bar{4}3m$. Point symmetry of macro-molecule $\bar{4}3m$.
2. $Bu_3P \cdot CuI$. Trigonal, $c = 23.7$, $a = 22.4 \text{ \AA}$. Density 1.47. 24 molecules per unit cell. Space-group $C3c$. Point symmetry 1 (C_1).
3. $Et_3As \cdot AgI$. Tetragonal, $c = 19.7$, $a = 10.7 \text{ \AA}$. Density 2.24. 8 molecules per unit cell. Space-group $I\bar{4}m2$ or $I\bar{4}2m$. Point symmetry $\bar{4}2m$.

Received July 1936.

Bemerkungen zur Frage der Verbreitung und zur Geometrie der Zwillingsbildungen.

Von H. Tertsch in Wien.

Wenige Formerscheinungen der Kristallwelt sind auffallender und reizvoller in ihrer Enträtselung als die Zwillingsbildungen. Es ist darum verständlich, daß man ihrem Auftreten und ihrer Deutung zahlreiche Untersuchungen widmete. Um so bedauerlicher ist es, daß die hierfür verwendeten Grundlagen vielfach so schwankend sind und daß in dem Streben, möglichst viele, regelmäßig erscheinende Verwachsungen unter diesem Gesichtspunkte zu vereinigen, nebeneinander mehrere, nicht übereinstimmende Definitionen des Begriffes der Zwillingsbildung an Kristallen in Gebrauch stehen.

E. v. Fedorow¹⁾ und G. Friedel²⁾ haben vom Standpunkt der Erreichung gewisser höherer Symmetrien durch eine schon gegebene Winkelangleichung (Pseudosymmetrie) des Einlings bzw. durch Wiederauftreten einzelner, in den Hemiëdrien verlorengegangener Symmetrieelemente der jeweiligen Vollform (Ergänzungszwillinge) die Frage der Zwillingsbildung genetisch zu erfassen versucht. Dieser naturgegebene Weg von der Fülle der Einzeltatsachen zur Aufstellung der aus diesen Tatsachen ableitbaren Gesetzmäßigkeiten scheint auch heute noch am ehesten eine Klärung dieses umfänglichen Fragenbereiches anzubahnen. Darum schien es trotz der reichen Literatur über Zwillingsbildungen an Kristallen doch nicht überflüssig, die heute zur Verfügung stehenden Erfahrungen hierzu kurz zusammenzufassen.

In Hintzes derzeit abgeschlossenen »Handbuch der Mineralogie« (der eben erscheinende Ergänzungsband blieb noch unberücksichtigt) ist eine solche Fülle von Beobachtungsmaterial geboten, daß daraus wohl eine zureichende Erfahrungsgrundlage zu gewinnen ist. Es wurde zu einer statistischen Durcharbeitung der Frage über die Verbreitung der verschiedenen Zwillingsgesetze herangezogen. Die dabei gewonnenen Ergebnisse lassen sich ungezwungen für die theoretische Fragestellung der Verzwillingung auswerten.

1) v. Fedorow, E., Beitrag zur Syngonielehre, Z. Kristallogr. 28 (1897) 36 und Beiträge zur zonalen Kristallographie I–VI, bes. V, Z. Kristallogr. 35 (1902) 25.

2) Friedel, G., Étude sur les groupements cristallins, Bull. soc. de l'industrie minérale (4), 3 u. 4, Sainte Étienne 1904.

Die Verbreitung der Zwillingsgesetze.

Vorausgeschickt muß werden, daß im folgenden die allgemein üblichen Begriffe von Zwillingen symmetrisch nach einer Zwillingsebene (»Ebenenzwilling«), hemitrop zu einer Achse (»Achsenzwilling«) und solchen nach dem »Kantennormalengesetz« und »Mediangesetz« (Tschermak¹⁾, Brögger) verwendet werden, ohne vorläufig ihre Berechtigung zu prüfen. Das kann erst geschehen, wenn die nötigen Grundlagen bezüglich der Art ihres Auftretens gewonnen wurden. So lange es irgend tunlich ist, wird man versuchen, mit den sehr einfachen und anschaulichen Gesetzen des Ebenen- und Achsenzwillings auszukommen und nur im unbedingt erforderlichen Falle auf die komplizierteren weiteren Gesetze eingehen.

Will man die Beziehungen zum Kristallbau besonders in den Vordergrund rücken, dann wäre es notwendig, die einzelnen Minerale hinsichtlich ihrer Zwillingformen nach Symmetrieklassen geordnet zu überprüfen. Hierbei begegnet man aber gleich einer Schwierigkeit, nämlich der nur zu oft bestehenden Unsicherheit bezüglich der tatsächlichen Symmetrie der Kristalle einer Mineralgattung. Besonders bei den seltener vorkommenden oder schlecht kristallisierenden Mineralarten ist diese Unsicherheit groß und man pflegt sich damit zu begnügen, wenn wenigstens das System sichergestellt ist, das Mineral der Vollform dieses Systemes zuzuordnen. Dadurch verliert die sorgfältige Sonderung der Untersuchung nach den einzelnen Symmetrieklassen wesentlich an Wert, weshalb nur mehr fallweise auf diese Frage zurückgegriffen werden soll.

Als erste rohe Übersicht mag die Tabelle I (siehe nächste Seite) dienen.

Von den rund 1400 Mineralarten, die in Hintzes Handbuch beschrieben werden²⁾, sind bei 266 Mineralien (19,1 v. H.) Zwillingbildungen beschrieben. Diese Fälle verteilen sich nur sehr ungleich auf die einzelnen Systeme. Genau wie seinerzeit bei einer Übersicht über die Spaltformen der Minerale³⁾ ist auch hier geradezu eine Abhängigkeit der Verbreitung von der Höhe der Achsenzähligkeit zu beobachten.

1) Tschermak, G., Einheitliche Ableitung der Kristallisations- und Zwillingsgesetze, Z. Kristallogr. **39** (1904) 433, vgl. auch die betreffenden Abschnitte in dessen Lehrbuch der Mineralogie.

2) Isomorphe Mischungsreihen, wie etwa die Plagioklase und ähnliche Mineralfamilien, wurden wegen ihres völlig gleichartigen Verhaltens jeweils nur einmal gezählt.

3) Tertsch, H., Die Spaltformen der Minerale, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1929, 79.

Tabelle I.

Symmetrie (Stufe) ¹⁾	Gesamtzahl der verzwillingten Minerale	davon mit		auf die einzelnen Zwillingsgesetze entfallen:			
		einf.	mehrf.	Ebenen- Ges.	Achsen- Ges.	Kanten- normal- Ges.	Median- Ges.
		Zwillingbildung					
Triklin							
nur Stufe 2	12 = 4,5 v. H.	6	6	18	10	8	—
Monoklin							
St. : 3, 4, 5	81 = 30,5 v. H.	48	33	122	9	11	1
Rhombisch							
St. : 3, 4, 5	66 = 24,8 v. H.	39	27	101	5	—	—
Tetragonal							
St. : 2, 4a, 5	20 = 7,5 v. H.	12	8	30	3	—	—
Hexagonal							
St. : 1, 2, 4, 5	7 = 2,6 v. H.	2	5	17	—	—	—
Trigonal							
St. : 2, 3, 4, 5	33 = 12,4 v. H.	18	15	59	3	2	—
Kubisch							
St. : 1, 2, 3, 4, 5	47 = 17,7 v. H.	41	6	47	10	—	—
Summe	266 = 100 v. H.	166	100	394	40	21	1
				86,4 v. H.	8,8 v. H.	4,6 v. H.	0,2 v. H.

Wieder sind die Fälle mit höchster Achsenzähligkeit am seltensten, jene mit Zweizähligkeit am häufigsten. Auch hier steht wieder das triklone System mit seiner auffallend geringen Zahl der Fälle abseits, während sich Rhombisch und Monoklin in ihrer gewaltigen Verbreitung sehr nahe rücken, allerdings mit einem ausgesprochenen Übergewicht des monoklinen Systemes. Wenn es auch naheliegend war, für alle Fragen des Kristallbaues, zu denen Spaltbarkeit und Verzwillingung in gleichem Maße gehören, von vornherein gleichartige Verhältnisse anzunehmen, ist der vorliegende, ganz auffällige Parallelismus doch sehr bezeichnend.

Bei rund 60 v. H. der Fälle ist jeweils nur eine Art der Verzwillingung bekannt, die restlichen 40 v. H. zeigen dagegen Verzwillingung nach mehreren Gesetzen. In dieser Hinsicht stehen wohl die Plagioklasse obenan, wobei noch gar nicht abzusehen ist, ob die zahlreichen bekannten Gesetze auch die einzigen bleiben. Man erkennt daran aber auch, daß die Kenntnis der Zwillingbildungen bei sehr gut bekannten und bei selteneren Mineralien durchaus ungleich entwickelt ist. Es haftet also der Unterscheidung der Minerale nach solchen mit bloß einer Art der Ver-

1) Hier sind die »Stufen« Tschermaks bzw. die »Urformen« Rinnes verzeichnet, soweit sie überhaupt unter den verzwillingten Mineralen vertreten sind.

zwillingung und solchen mit mehrfachen Zwillingsgesetzen eine beträchtliche Unsicherheit an.

Interessant wird die Verteilungsfrage hinsichtlich der Art der beobachteten Zwillingsgesetze. An den 266 Mineralen werden 449 Zwillingbildungen angegeben, die sich mit 394 (= 86,4 v.H.) auf das Ebenengesetz, mit 40 (= 8,8 v.H.) auf das Achsengesetz, mit 21 (= 4,6 v.H.) auf das Kantennormalgesetz und mit 4 (= 0,2 v.H.) auf das Mediangesetz verteilen. Aus dieser Angabe läßt sich zunächst entnehmen, daß schon rein äußerlich das Mediangesetz kaum eine gleichwertige Berechtigung neben den anderen Zwillingsgesetzen besitzt. Und das um so mehr, als es nicht angeschlossen ist, innerhalb der kristallographischen Fehlergrenzen das Gesetz des Hydrargillitzwillings auch anders zu deuten (vgl. Hintzes Handbuch und S. 483/84). Dagegen kommt man wohl um das Kantennormalengesetz nicht herum, wenn auch die Bemühungen nicht aufhören, diese Verzwillingung durch eines der beiden anderen Gesetze auszudrücken. Doch erbrachte das optische Verhalten der Plagioklase schon seit E. v. Fedorows grundlegenden Untersuchungen in immer steigendem Maße die Kenntnis von Verzwillingungen, die sich ohne Zugrundelegung des Kantennormalengesetzes überhaupt nicht deuten lassen.

Daß aber das Ebenengesetz nach obiger Zusammenstellung dem Achsengesetz fast zehnfach überlegen erscheint, ist innerlich nicht vollkommen begründet, sondern entspricht bloß den Bedürfnissen nach besserer Anschaulichkeit, da es uns leichter fällt, uns die Symmetrie nach einer Ebene als die Hemitropie nach einer Achse vorzustellen. Das wird noch unterstützt durch die Tatsache, daß in allen Fällen mit einem Symmetriezentrum des Einlings sich ein Achsenzwilling auch eindeutig durch Angabe einer Zwillingsebene beschreiben läßt, da eine zweizählige Achse mit Symmetriezentrum eine zur Achse senkrechte Symmetrieebene bedingt (und umgekehrt). Es bergen sich also unter den Ebenenzwillingen viele Achsenzwillinge. Nicht immer ist es so eindeutig einfach, wie bei den Karlsbader Zwillingen des Orthoklases, diese als Achsenzwillinge zu erkennen, obwohl vielfach der Karlsbader Zwilling als Ebenenzwilling nach (100) angegeben und gedeutet wird.

Im folgenden mögen nun die einzelnen Systeme getrennt etwas eingehender besprochen werden.

Triklines System. In diesem Systeme halten sich die Ebenen- und Achsenzwillinge, wenn man die Kantennormalenzwillinge den gewöhnlichen Achsenzwillingen zurechnet, genau die Waage.

Bei den Ebenenzwillingen entfallen je 22,2 v. H. auf Verzwillingung nach (100) und (001) und 33,3 v. H. auf das Gesetz Zw. E. = (010).

Der Rest zersplittert sich auf Einzelfälle mit (110), ($\bar{1}$ 01), (021) als Zwillingsebene, bzw. auf den seltenen Fall einer Verzwillingung nach ($\bar{1}$ 21), die für Disthen angegeben wird. Nach der Häufigkeit reihen sich die Zwillingsebenen: 010, 001, 100

Unter den Achsenzwillingen entfallen 3 (= 30 v. H.) auf [010] und 5 (= 50 v. H.) auf [001] und nur Einzelfälle auf [100], bzw. [100—011] (Tenorit) mit wechselnder Verwachsungsebene.

Für die Kantennormalenzwillinge bieten besonders die Plagioklasse, aber auch der Disthen ausgezeichnete Beispiele, die noch im folgenden eingehender zu behandeln sein werden. Die beiden Gesetze: Achse in (100), normal auf [100—010] bzw. auf [100—001] sind den Plagioklassen und dem Disthen gemeinsam.

Monoklines System. Es ist das einzige System, in dem auch das Mediagesetz (am Hydrargillit in der Auffassung Bröggers) entwickelt ist. Allerdings gibt A. Johnsen¹⁾ dem eine andere Deutung durch $A = [130]$, also als einfachen Achsenzwillig (vgl. hierzu S. 483/84).

Bei den 122 Ebenenzwillingen ist die Bevorzugung der Zone der y -Achse auffallend.

Tabelle II.

Fläche	100	001	$\bar{1}$ 01	101	$\bar{1}$ 02	201	einzelne $h0l$ -Prismen
Angegebene Fälle	46	28	4	3	2	2	11
in Prozenten	37,8	23,0	3,3	2,5	1,6	1,6	9,0

Unter allen diesen Flächen der Zone [010] sind wieder die Querfläche und nach ihr die Basisfläche durch ihre weite Verbreitung als Zwillingsebenen ausgezeichnet. Viel geringer als zu vermuten war, ist das Auftreten der (110) (8 Fälle = 6,6 v. H.). Hierbei ist nur der Prismenwinkel des Bischofites ohne jede Annäherung an eine höhere Symmetrie, während in 4 Fällen sich dieser Winkel eng an 60° , in je einem Fall an Winkel von 120° , 90° und 45° anschließt.

Nach der Häufigkeit ordnen sich die Zwillingsebenen: 100, 001, 110, $\bar{1}$ 01, 101, 011, $\bar{1}$ 02

Von den 9 Achsenzwillingen beziehen sich je 2 (= 22,2 v. H.) auf [001], bzw. [$\bar{1}$ 10]. Nur in einem Fall (Kryolith) wird als Zwillingsebene [$\bar{1}$ 11] angegeben.

Die 11 Kantennormalenzwillinge gehorchen ausnahmslos dem sogenannten »Glimmergesetz«, d. h. Achse in (001), normal zur Kante [001—110].

1) Johnsen, A., Tschermaks Zwillingstheorie und das Gesetz der Glimmerzwillinge, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1907, 400.

Rhombisches System. Unter den 101 Ebenenzwillingen spielen solche nach den Endflächen eine sehr unbedeutende Rolle. Diese können ja auch nur in mindersymmetrischen Kristallklassen (Ergänzungszwillinge) auftreten, darunter je einmal nach (100) und (010), dagegen viermal nach (001).

Beherrschend treten Prismenformen als Zwillings Ebenen auf, und zwar so, daß die Zahl der Zwillingsbildungen nach vertikalen Zwillings Ebenen ziemlich genau der Zahl der Flächen aus den beiden Zonen der Horizontalprismen entspricht. Im besonderen werden die Grundprismen bevorzugt (vgl. Tab. III, wobei sich die Prozentzahlen auf die Gesamtzahl der Ebenenzwillinge beziehen).

Tabelle III.

	Fläche	Anzahl	Fläche	Anzahl	Fläche	Anzahl
Grundprismen	110	37 (= 36,6 v. H.)	101	40 (= 9,9 v. H.)	011	7 (= 6,9 v. H.)
Abgeleitete Prismen	130	6 (= 5,9 v. H.)	103	2 (= 2,0 v. H.)	031	2 (= 2,0 v. H.)
	120	2 (= 2,0 v. H.)	301	2 (= 2,0 v. H.)	032	2 (= 2,0 v. H.)
	verschiedene		102	2 (= 2,0 v. H.)	012	2 (= 2,0 v. H.)
	h k 0	3 (= 3,0 v. H.)	verschiedene		verschiedene	
			h 0 l	7 (= 6,9 v. H.)	0 k l	6 (= 5,9 v. H.)
Summe		48 (= 47,5 v. H.)		23 (= 22,8 v. H.)		19 (= 18,8 v. H.)

Es ist bemerkenswert, daß neben dem jeweiligen Grundprisma das abgeleitete Prisma mit dem Indexverhältnis 1 : 3 eine Rolle spielt. Man kann sich leicht überzeugen, daß z. B. für das Grundprisma (110) mit 60° Normalenneigung das abgeleitete Prisma (130) genau senkrecht dazu gelagert ist, die Flächennormale einer der beiden Flächen demnach jeweils in die Ebene des anderen Prismas fällt. Der Prismenwinkel von angenähert 60° ist aber besonders verbreitet.

In diesem Zusammenhange ist Tab. IV interessant, in der, so weit sie bekannt waren, die entsprechenden Winkelwerte verarbeitet wurden. Dabei sind für die Grundkreisprismen immer die Winkel gegen (010), für die Horizontalprismen jene gegen (001) verstanden.

Tabelle IV.

	nahe an 60°	nahe an 30°	nahe an 45°	ohne Annäherg.
Vertikalprismen	23,8 v. H.	7,9 v. H.	5,0 v. H.	6,9 v. H.
Horizontalprismen	11,9 v. H.	5,0 v. H.	9,9 v. H.	3,9 v. H.
Summe	35,7 v. H.	12,9 v. H.	14,9 v. H.	10,8 v. H.
Winkelabweichung < 2°	29,7 v. H.	9,9 v. H.	10,9 v. H.	
Winkelabweichung maximal	4° 61'	3° 15'	4° 42½'	

Es ist sehr bezeichnend, daß jeweils rund $\frac{3}{4}$ der Winkeldifferenzen gegen die angegebenen Idealwerte unter 2° bleiben, also eine recht beträchtliche Annäherung an die höher symmetrischen Werte erzielt wird.

Gleich wie die Endflächen spielen neben der großen Zahl der Prismenzwillinge die Pyramidenflächen für die Verzwillingung kaum eine Rolle. Nur nach (112) werden zweimal Zwillingbildungen angegeben, nach (111), (122) und (232) je einmal.

Nach der Häufigkeit ordnen sich die Zwillingsebenen: 110, 101, 011, 130, 001, 120, 012

Achsenzwillinge werden nur in sehr geringer Zahl (5) angegeben, wobei in 3 Fällen die Zwillingachsse senkrecht auf (110) steht, d. h. in Beziehung zu dem verbreitetsten Ebenenzwilling ist.

Die ziemlich hohe Symmetrie, vor allem die Rechtwinkeligkeit des Aufbaues der Grundmaschen bedingt es, daß Kantennormalenzwillinge fehlen. Es sei in diesem Zusammenhange daran erinnert, daß eine Kantennormalenverzwillingung des monoklinen Eudidymites bei dem verwandten rhombischen Epididymit in einen einfachen Ebenenzwilling übergeht.

Tetragonales System. Es ist verständlich, daß unter den Ebenenzwillingen jene nach den »Endflächen« (nur nach 100) nur in den mindersymmetrischen Klassen als Ergänzungszwillinge auftreten können. Bei dem geringen Anteil, den aber überhaupt das tetragonale System an der Zwillingbildung nimmt, entfallen immerhin 10 v.H. auf die Endflächenzwillinge.

Kein einziger der Ebenenzwillinge hat ein Vertikalprisma als Zwillingsebene, so daß die Prismen als Zwillingsebenen ganz verschwinden, dürfte man nicht daran, daß die so verbreiteten »verwendeten« Pyramiden in Wirklichkeit den Horizontalachsen parallel laufen, also kristallographisch gleichfalls Prismen sind. Solche Fälle werden 19 angegeben (= 63,3 v. H.), wobei (101) mit 13 Fällen (= 43,3 v. H.) und (301) mit 3 Fällen (= 10,0 v. H.) vertreten sind. Da die Vertikalprismen durch die Symmetrie schon zu sehr gebunden sind, ist es verständlich, daß in so überwiegendem Maße die verwendete Pyramide (101), also das horizontale Grundprisma, als Zwillingsebene dient.

Unter den kristallographisch richtigen Pyramiden (Pyr. 1. Art) zeigt sich die Grundpyramide in 5 Fällen (= 16,7 v. H.) und 3 andere Pyramiden 1. Art je einmal, also alle zusammen in 8 Fällen (= 26,7 v. H.). Eine Zwillingbildung nach irgendeiner allgemeinen Pyramide (3. Art) wird nicht angegeben.

Nimmt man alle sogenannten Pyramidenformen (1. und 2. Art) zusammen, so umfassen sie nicht weniger als 90 v. H. aller tetragonalen Verzwillingungen, wogegen dann die prismatischen Zwillingsgesetze ganz ausfielen.

Auch hier ist es interessant, die Winkelneigung der verschiedenen Zwillingsebenen gegen die (001) zu überprüfen. In der Tab. V sind die Annäherungen an gewisse Grenzwinkel zusammengestellt.

Tabelle V.

	nahe an 60°	nahe an 30°	nahe an 45°	ohne Annähg.
Horizontalprismen = »verwendete				
Pyramiden«	49,1 v. H.	28,6 v. H.	19,1 v. H.	—
Pyramiden 1. Art	14,3 v. H.	4,7 v. H.	4,7 v. H.	9,5 v. H.
Summe	33,4 v. H.	33,4 v. H.	23,8 v. H.	9,5 v. H.
Winkelabweichung < 2°	4,7 v. H.	19,1 v. H.	14,3 v. H.	
Winkelabweichung maximal	4° 18'	3° 55'	4° 35'	

Gegenüber der gleichen Zusammenstellung für das rhombische System fällt die viel geringere Zahl jener Fälle auf, in denen die Abweichung von den Grenzwinkelwerten unter 2° bleibt. Es mag auch darauf hingewiesen werden, daß überraschender Weise hier die Zwillingbildung mit zueinander senkrechten Hauptachsen (Winkel nahe 45°) nur mit rund $\frac{1}{4}$ der Fälle vertreten ist, obwohl doch im kubischen Systeme die Durchdringung mehrerer vierzähliger Deckachsen entwickelt ist.

Nach der Häufigkeit ordnen sich die Zwillingsebenen: 101, 111, 100, 301 . . .

Von den Achsenzwillingen werden nur 3 Fälle mit einer Zwillingachse senkrecht zu (111) angegeben, davon eine bei dem holoëdrischen Apophyllit, weil die Verwachsungsebene dieses Zwillings nicht die (111), sondern eine zu ihr senkrechte Fläche ist, die ungefähr einer ($\overline{1}\overline{1}3$) entspricht.

Kompliziertere Zwillingsgesetze sind nicht bekannt.

Hexagonales System. Nicht nur, daß dieses System das ärmste an bekannten Fällen von Verzwillingung ist, sondern es werden in ihm auch überhaupt nur Ebenenzwillinge angegeben. Diese verteilen sich wieder der Flächenlage gemäß so, daß 2 (= 11,8 v. H.) auf die Basisfläche entfallen, je einer (= 5,9 v. H.) auf (10 $\overline{1}$ 0) und (11 $\overline{2}$ 0) und

13 (= 76,4 v. H.) auf Pyramiden 1. und 2. Art. Darunter kommen (10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 3)¹⁾ und (11 $\bar{2}$ 2) je zweimal (je = 11,8 v. H.) vor.

Bezüglich der Annäherung der Winkelneigung der einzelnen als Zwillingsebene dienenden, verschiedenen Pyramidenflächen (13) gegenüber (0001) an besondere Werte vgl. die

Tabelle VI.

	nahe an 60°	nahe an 30°	nahe an 45°	ohne Annähern.
Pyramiden				
1. u. 2. Art	45,4 v. H.	9,1 v. H.	18,2 v. H.	27,3 v. H.
Winkelabweichung < 2°	18,2 v. H.	9,1 v. H.	9,1 v. H.	
Winkelabweichung maximal	4° 14 $\frac{1}{2}$ '	1° 48 $\frac{1}{2}$ '	2° 8'	

Wie im tetragonalen Systeme ist die Angleichung an besondere Werte durchaus nicht sehr schön und über ein Viertel der Fälle zeigt überhaupt Winkel, die keinerlei Beziehung zu den angegebenen Werten erkennen lassen. Immerhin ist auffallend, daß doch rund die Hälfte aller Fälle sich dem Winkel von 60° recht beträchtlich nähert, was an dem Zwilling zu der recht merkwürdigen Kombination der sechszähligen Hauptachse mit einer dazu senkrechten, gleichfalls sechszähligen, oder mindestens dreizähligen Annäherungsachse führt.

Trigonales System. Unter den Ebenenzwillingen fällt diesmal die höhere Zahl der Zwillinge nach der Basis auf (19 Fälle = 32,2 v. H.) wogegen die Verzwillingung nach den aufrechten Prismen (10 $\bar{1}$ 0) (2 Fälle = 3,4 v. H.) und (11 $\bar{2}$ 0) (4 Fälle = 6,8 v. H.) stark zurücktreten. Sie schließen sich hierin ganz dem Verhalten im tetragonalen Systeme an.

Dagegen ist die Zwillingbildung mit einer gegen (0001) geneigten Zwillingsebene stark entwickelt und umfaßt 57,6 v. H. Daran sind in erster Linie (10 $\bar{1}$ 1) mit 13 Fällen (22,0 v. H.) und (01 $\bar{1}$ 2) mit 11 Fällen (= 18,6 v. H.) beteiligt, während alle anderen Pyramidenformen 1. und 2. Art stark zurücktreten. Gleichwie im tetragonalen und hexagonalen Systeme wird keine Verzwillingung nach einer Pyramide 3. Art (Skalen-oëder) angegeben.

Bezüglich der Annäherung der Neigungswinkel der Zwillingsebenen gegen (0001) an bestimmte Grenzwerte vgl.

1) Mit Einbeziehung des von A. Himmelbauer für Apatit angegebenen Zwillingsgesetzes (S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Klasse 188 (1929) 251.

Tabelle VII.

	nahe an 60°	nahe an 30°	nahe an 45°	ohne Annähern.
Pyramiden				
1. u. 2. Art	24,4 v. H.	14,3 v. H.	28,6 v. H.	35,7 v. H.
Winkelabweichung				
< 2°	0 (!)	2,9 v. H.	10,7 v. H.	
Winkelabweichung				
maximal	3°7'	4°20'	4°48'	

Mehr noch als in den anderen Wirtelsystemen erscheint die Angleichung an die angegebenen Sonderwerte recht gering, so daß mehr als ein Drittel aller Zwillinge nach Pyramidenflächen ohne jede Beziehung zu sein scheint. Selbst der sonst am häufigsten vertretene Annäherungswinkel von 60° wird hier in keinem Fall auf 2° Abweichung erreicht. Auffallend ist dagegen in diesem Systeme die Annäherung an die Rechtwinkligkeit der Hauptachsen (Grenzwinkel 45°, vgl. auch S. 488).

Nach der Häufigkeit ergibt sich die Reihe (wobei die jeweiligen Zeichen der Millerschen Aufstellung in Klammer beigefügt sind): 0001 (111), 10 $\bar{1}$ 1 (100), 01 $\bar{1}$ 2 (110), 11 $\bar{2}$ 0 (10 $\bar{1}$), 02 $\bar{2}$ 1 (11 $\bar{1}$), 10 $\bar{1}$ 0 (2 $\bar{1}$ 1), 30 $\bar{3}$ 2 (8 $\bar{1}$ 1)...

Es liegt die Frage nahe, ob die Verwendung der Millerschen Aufstellung mit dem Grundrhomboëder als Endflächenform nicht »natürlichere« Beziehungen erkennen läßt. Wie die oben angegebenen Verteilungszahlen zeigen, stehen die nach Miller mit 111, 100, 110 und 10 $\bar{1}$ bezeichneten Flächen im Vordergrund. Erst im weiten Abstand schließen sich die übrigen Flächen daran. Dabei ist es gewiß bemerkenswert, daß genau wie bei dem noch zu besprechenden kubischen Systeme die Häufigkeitsreihe mit den 3 Flächen 111, 100 und 110, und zwar in der gleichen Reihenfolge beginnt. Die dann anschließenden Flächen 10 $\bar{1}$ und 11 $\bar{1}$ fallen im kubischen Systeme schon unter die erst genannten Flächen. Dagegen ist von den zuletzt angeführten Flächen keine unter den kubischen Zwillingsebenen und nur in einem Falle (10 $\bar{1}$ 0) unter den hexagonalen Zwillingen vertreten.

Auch in diesen Verhältnissen zeigt sich also die starke Formbeziehung zwischen dem trigonalen und dem kubischen Systeme, ohne darum die Beziehung zum hexagonalen Systeme aufzugeben.

Unter den Achsenzwillingen entfallen 2 auf $A = [0001]$ (Quarz und Zinnober) und 1 auf A senkrecht (11 $\bar{2}$ 0) (Pyrargyrit), was allerdings auch als Ergänzungszwilling nach (0001) oder als »Zwilling 1. Art« (Tschermak) gedeutet wird.

Bei Pyrargyrit und Proustit kommen aber auch Kantennormalenzwillinge zur Ausbildung, die gewöhnlich als Ebenenzwillinge nach (10 $\bar{1}$ 4) gedeutet werden, von Tschermak aber beschrieben werden: A in (11 $\bar{2}$ 0), senkrecht zu [11 $\bar{2}$ 0—01 $\bar{1}$ 2]. Für diese Deutung spricht die Verwachsungsebene senkrecht zu der sogenannten Zwillingsebene (10 $\bar{1}$ 4) (richtiger 1104). Tatsächlich liegt diese Fläche in der Kreuzung der Zonen [11 $\bar{2}$ 0—01 $\bar{1}$ 2] und [$\bar{1}$ 100—0001] und damit ihre Normale parallel zu (11 $\bar{2}$ 0) und um 90° von der Kantenrichtung der (11 $\bar{2}$ 0) gegen die (01 $\bar{1}$ 2) entfernt.

Kubisches System. Ähnlich wie im trigonalen System überwiegt bei den Ebenenzwillingen wieder die Verzwillingung nach (111) (34 Fälle = 72,3 v. H.). Demgegenüber treten alle anderen Flächen weit zurück. Auf die Würfffläche entfallen nur 10,7 v. H. (natürlich nur in der Stufe 1 und 4 entwickelt), unter den Prismen steht dann (in Stufe 2) (110) mit 4,3 v. H. am nächsten, alles andere tritt nur als Einzelfall auf (hauptsächlich am Bleiglanz¹⁾).

Diese starke Beschränkung ist wohl durch die überaus hohe Symmetrie der meisten kubischen Klassen bedingt, denn von den Hauptflächen ist nur die Oktaederebene nicht selbst schon Symmetrieebene. Damit steht wohl auch im Zusammenhang, daß überhaupt unter den kubischen Mineralien die Zahl der Zwillingbildungen nicht sehr hoch ist.

Nach den 3 Flächenarten gesondert entfallen auf die Endflächen (100) 10,7 v. H. auf Prismenflächen (110, $hk0$) 8,5 v. H. und auf alle Pyramidenflächen (111, 331, 441 ...) 80,8 v. H. aller Ebenenzwillinge.

Von den Achsenzwillingen werden 10 Fälle für A senkrecht (111), und zwar durchwegs in der tetraëdrischen Hemiëdrie (Stufe 4) angegeben. Nur bei solcher Symmetrie (ebenso in Stufe 1) führt die Verzwillingung nach Zw. E. (111) und A senkrecht (111) zu verschiedenen Ergebnissen.

Im Hinblick auf die überwiegende Anzahl der Ebenenzwillinge in allen Systemen seien schließlich noch in einem Schaubilde (Fig. 1) die Verteilungszahlen für solche Zwillinge, gesondert nach den 3 Flächenarten: Endflächen, Prismen und Pyramiden, eingetragen. Die zu jedem System beigeetzten Zahlen bedeuten die für dieses System ausgewiesenen Fälle von Ebenenzwillingen und gleichzeitig den Hundertsatz für jedes System. Im besonderen sei nochmals darauf hingewiesen, daß für das

1) Die nicht selten angegebene Verwachsungsfläche (211) ist wohl nicht als Zwillingsebene selbst zu rechnen, obwohl sie manchmal so bezeichnet wird, sondern gehört zu einer Verzwillingung nach (111), richtiger: A senkrecht zu (111), zu der ja z. B. $\bar{1}\bar{1}2$ genau senkrecht steht.

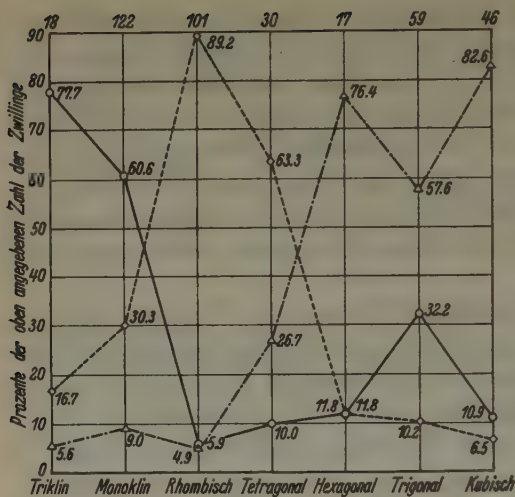


Fig. 1. Übersicht über die Verteilung der Ebenenzwillinge nach:

- = Endflächen, ◇ = Prismenflächen,
 △ = Pyramidenflächen als Zwillingsflächen.

tetragonale System mit Rücksicht auf den Vergleich zum rhombischen Systeme die Pyramiden 2. Art (verwendete Pyr.) als Horizontalprismenformen der Zahl der Prismen zugerechnet wurden.

Endlich wolle man noch darauf achten, daß in der vorangegangenen Übersicht das Vorherrschen von Zwillingsflächen (oder Achsen) mit den einfachsten Indizes auffällt. Von den reinen Achsenzwillingen kennt überhaupt nur das monokline System Fälle, deren Achsen andere Indizes als 1 und 0 haben.

Unter den 394 Ebenenzwillingen der verschiedenen Kristallsysteme gehören den Flächen der Achsenzonen (also den End- und Prismenflächen mit Einschluß der Pyramiden 2. Art im tetragonalen und der Pyramiden 1. Art im hexagonalen Systeme) bei Beschränkung auf Flächen mit den Indizes 1 und 0 282, d. i. 58,9 v. H. an. Alles andere verteilt sich auf Einzelfälle verschiedener Zwillingsflächen, wobei auch hierin die Flächen der Achsenzonen (abgeleitete Prismen im weiteren Sinne) über echte Pyramidenflächen vorherrschen. Ausgenommen ist nur das kubische System, wo die hohe Symmetrie die Flächen der Achsenzonen als Zwillingsflächen stark zurückdrängt.

In diesem Zusammenhange ist aber noch interessant, daß Zwillingsflächen mit den Indizes 1, 3, 0 (in beliebiger Reihenfolge) neben jenen mit 1 und 0 allein noch am häufigsten sind und 4,3 v. H. ausmachen (vgl. S. 466).

Zur Geometrie der Zwillingsbildung.

Die Übersicht über die Art der Verbreitung der Zwillingsbildungen an Kristallen gestattet nun auch ein näheres Eingehen auf die verschiedenen Deutungen, die man diesen Gebilden gab. Da fällt vor allem eine gewisse Unsicherheit in der Handhabung des Begriffes »Kristall-

zwilling« auf. Insbesondere ist in den älteren Angaben noch wenig des grundlegenden Unterschiedes von Ebenen- und Achsenzwillingen gedacht, so daß solche Angaben oft zweideutig werden. Verwickeltere Zwillingsbildungen lernte man trotz vereinzelter früheren Bemühungen (Fedorow, Tschermak) erst durch die verfeinerten optischen Methoden mit dem Drehtisch richtig erfassen, da hierbei vielfach die rein kristallographischen Untersuchungen keine genügend zwingenden Ergebnisse liefern.

Auch die theoretische Gliederung der Möglichkeiten läßt vielfach Folgerichtigkeit vermissen, oder aber führt zu Konstruktionen, die in dem natürlichen Befund keine rechte Unterlage finden (vgl. Bröggers und Tschermaks Mediangesetz)¹⁾. Es kann freilich dagegen eingewendet werden, daß auch bei den 32 Symmetrieklassen der Kristalle nicht für alle Klassen Vertreter bekannt sind und daß man doch an deren Möglichkeit durchaus nicht zweifeln kann. Das Vorhandensein oder Fehlen geeigneter Vertreter sei also kein zureichender Grund zur Annahme oder Ablehnung der Gesetze. Immerhin darf man aber dazu sagen, daß, wenn es möglich ist, mit gleicher Annäherung an die Beobachtungswerte die fragliche Verzwillingung durch eines der anderen, so weit verbreiteten Gesetze zu erklären, die absolute Notwendigkeit für eine so durchaus abseits liegende Deutung nicht gegeben erscheint (vgl. S. 484).

Sehr oft findet man die Ausdrücke: »Zwilling«, »zwillingsartige Verwachsung« und »Verwachsung nach ...« unterschiedslos nebeneinander gebraucht, was zu Mißverständnissen aller Art führen muß. Es ist selbstverständlich, daß im vorliegenden Zusammenhange einfache Verwachsungen, auch wenn sie »zwillingsnahe« sind, ausgeschaltet bleiben. Es wäre auch angezeigt, mit der Angabe verschiedener, kristallographisch definierbarer Zwillingsgesetze bei einem Minerale so lange zuzuwarten, bis durch mehrfache Beobachtung der gleichen Gesetzmäßigkeit bewiesen erscheint, daß es sich um mehr als um ein bloßes Zufallsgebilde handelt.

P. Niggli definiert die Zwillingsbildung folgendermaßen²⁾: »Haben zwei gleichwertige Kristallindividuen nicht alle, sondern nur einen Teil der Elemente (mindestens zwei voneinander unabhängige) der Richtung

1) Vgl. hierzu die kritischen Ausführungen O. Mügges: Über die Zwillingsbildung der Kristalle, Fortschr. d. Min. Krist. Petr. 1 (1911) 38, wo »Verwachsungen mit Parallelität ungleichartiger rationaler Elemente« mit Literaturangaben angeführt werden, gleichzeitig aber die Schwierigkeit betont wird, daß die »beschriebene Verwachsung von einer solchen mit parallelen gleichartigen Elementen wegen ihrer Pseudosymmetrie kaum hinreichend sicher unterschieden sein« wird.

2) Niggli, P., Lehrbuch der Mineralogie I, 476 (Berlin, Bornträger 1924).

oder Gegenrichtung nach gemeinsam, . . . so spricht man von **Zwillingen** oder **Zwillingsbildung**«. Von den dreierlei Symmetrieelementen, die in G. Tschermaks »Prinzipien der Flächenwiederholung«¹⁾ als Stufen 2 bis 4 in gleicher Weise für die Ableitung der 32 Kristallklassen, wie auch für die Zwillingsbildung als formbildend verwendet werden, nämlich vom Symmetriezentrum, der zweizähligen Deckachse und der Symmetrieebene, eignen sich nach obiger Definition für die Frage der Zwillingsbildung nur Deckachse und Symmetrieebene. Das Symmetriezentrum ist richtungslos und es sind demnach alle Elemente »nach Richtung oder Gegenrichtung« gemeinsam oder nicht gemeinsam. In der Tat läßt sich jeder von Tschermak nach diesem Prinzipie gedeutete Zwilling (»Zw. 1. Art«) auch durch eines der beiden anderen Prinzipie deuten. Selbst in dem völlig ungünstigen Falle der pedialen Klasse des triklinen Systemes ließe sich eine solche (praktisch noch nie beobachtete) Bildung durch komplexe Zwillingsbildung aus den beiden anderen Elementen erklären (vgl. S. 479).

Gemäß Tschermaks Lehrbuch lassen »alle Zwillingskristalle das Gesetz erkennen, daß beide Teile mindestens eine gleiche Fläche gemeinsam haben und daß beiden Teilen auch eine gleiche Kantenrichtung gemein ist«. Der eigentümliche Antagonismus, der zwischen den Flächen- und Kantenbüscheln eines Kristalles besteht²⁾, bedingt es, daß dieses Erfahrungsgesetz in zweifacher Weise entwickelt sein kann. Entweder handelt es sich darum, daß beide Zwillingssteile eine Fläche und alle in ihr liegenden Kanten gemeinsam haben und hier kann die Verzwillingung nur zu einer symmetrischen Ausbildung der beiden Teile gemäß der gemeinsamen Ebene führen, oder die Zwillingssteile haben eine Zonenachse und eine dieser Zone angehörige Fläche gemeinsam (bzw. parallel), dann erfolgt die Zwillingsbildung durch Drehung um die gemeinsame Zonenachse in eine um 180° verwendete kongruente Stellung (Hemitropie)³⁾. Da es am Kristall nur symmetrische oder kongruente Flächenlagen in Wiederholung gibt, kann auch der Zwilling keine anderen Wiederholungsgrundlagen besitzen. Es kann nur eine kristallographische Ebene als Zwillings-Symmetrieebene oder eine Zonenachse als Hemitropieachse

1) Tschermak, G., Einheitliche Ableitung der Kristallisations- und Zwillingsgesetze, Z. Kristallogr. **39** (1904) 433.

2) Vgl. hierzu die grundlegenden Auseinandersetzungen in Th. Liebisch: Geometrische Kristallographie, Leipzig, Engelmann, 1881.

3) Vielleicht darf daran erinnert werden, daß die Symmetrieebene auch als zweizählige Inversionsachse (I^2) gedeutet werden kann, wodurch letzten Endes jede Zwillingsbildung mit einer paarzähligen Achse in Verbindung gesetzt werden kann.

zur geometrischen Deutung herangezogen werden (Gesetz der Ebenenzwillinge und Achsenzwillinge). Diese beiden Zwillingselemente (Ebene und Kantenrichtung = Achse) sind dem Gesetz der rationalen Parameterkoeffizienten oder in anderer Darstellung dem Zonengesetz unterworfen.

Es ist eine einfache Folge eines allfällig vorhandenen Symmetrie-zentrums des Einlings, daß sich in solchen Fällen auch symmetrische Zwillinge hemitrop und hemitrope symmetrisch deuten lassen, denn bekanntlich bedingt unter den 3 Elementen Symmetriezentrum, Symmetrieebene und normal zu ihr laufende, paarzählige Deckachse das Vorhandensein von zweien dieser Elemente auch das Auftreten des dritten. Nur besteht dann für den Zwilling im Gegensatz zum Einling nicht mehr der Zwang, daß Zwillingsebene und Zwillingssachse gleichzeitig dem Rationalitätsprinzip gehorchen müssen, wie man das leicht bei den Plagioklaszwillingen beobachten kann. Das Albitgesetz z. B. stellt einen Ebenenzwilling dar mit (040) als Zwillingsebene. Man könnte ihn nun auch als Achsenzwilling mit der Flächennormale von (040) als Hemitropieachse deuten, doch ist diese Achse keine rationale Kantenrichtung. Dagegen ist der Periklinzwilling ein Achsenzwilling der auch als symmetrische Bildung nach der zur Querachse normalen Ebene (was allerdings nicht die Verwachsungsebene bedeutet!) erklärt werden könnte. Diese angebliche Zwillingsebene ist aber keine rationale Ebene und bleibt darum besser, wie das schon Niggli a. a. O. betonte, von der Zwillingdefinition ausgeschaltet.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, daran zu erinnern, daß natürlich alle diese Definitionsfragen mit dem Auftreten und Aussehen besonderer Verwachsungsflächen nichts zu tun haben. Gleichwohl ist es aber sehr bezeichnend, daß Ebenenzwillinge auch nach dieser Zwillingsebene verwachsen, wogegen Achsenzwillinge entweder eine ganz unregelmäßige Ver- bzw. Durchwachsung zeigen, oder höchstens eine der Zone der Zwillingssachse angehörige Fläche (ob rational oder nicht) als Verwachsungsebene verwenden, nicht aber die zur Zwillingssachse normale Ebene (vgl. den »rhombischen Schnitt« der Plagioklaszwillinge).

Da im kubischen Systeme jede Flächennormale gleichzeitig auch einer möglichen (rationalen) Kantenrichtung entspricht, könnte für dieses System die Unterscheidung nach Ebenen- und Achsenzwillingen unmöglich werden, wenn nicht die eben erwähnte Verschiedenheit in der Verwachsung einen Fingerzeig dafür gäbe, welches Gesetz dem Innenbau gemäßer ist.

Selbstverständlich dürfen die beiden Zwillingselemente nicht selbst

schon Symmetrieelemente des Einlings sein. Es ist aber auch leicht begreiflich, daß der Ausfall einzelner Symmetrieelemente bei den mindersymmetrischen Klassen einzelner Kristallsysteme gerade wieder durch Verzwillingung nach diesen Elementen wettgemacht werden kann (»Ergänzungszwillinge«). Es scheint geradezu eine Symmetrieeergänzungstendenz vorzuliegen. Man denke z. B. an die Zwillinge des Kieselzinkerzes, bei denen die ursprüngliche Hemimorphie aufgehoben erscheint, oder an die Durchdringung zweier Tetraëder mit (010) als Zwillingsebene¹⁾ oder an die Zwillingusbildung des »eisernen Kreuzes« am Pyrit usw. Es sind dies »meroëdrische Zwillinge«, die besonders von G. Friedel (a. a. O.) studiert wurden. In solchen Fällen bleibt ein elementares oder multiples Gitter über die Zwillingsgrenze hinaus homogen (Niggli).

Es kann aber auch der andere Fall eintreten, daß das Raumgitter selbst eine niedrigere Symmetrie besitzt, sich aber durch besondere Abmessungen dem Gitter einer höheren Symmetrie nähert, z. B. die pseudohexagonale Ausbildung der Vertikalzone des Aragonites, die bekanntlich häufig zur Drillingsbildung nach (110) und damit zur Nachahmung eines hexagonalen Kristallbaues führt, oder das pseudotetragonale Verhalten der Feldspate in der Richtung der x -Achse. In solchen Fällen handelt es sich nicht um den Ersatz verloren gegangener Symmetrieelemente, sondern um eine Neubildung höherer Symmetrie durch eine, meist wiederholte Zwillingusbildung. Hier kann das elementare oder multiple Gitter nicht mehr homogen über die Zwillingsgrenze hinaus erhalten bleiben, wohl aber angenähert homogen (»pseudomeroëdrische Zwillinge«). Das ganze Kapitel der Mimesie und der damit verbundenen Zwillingstöcke gehört hierher.

Der Zusammenhang der Zwillingusbildung mit der besonderen Form der Elementarmasche der Kristallgitter prägt sich auch in dem Verhalten möglichst einfacher Lagen für Zwillingsebene und Zwillingssachse aus (vgl. S. 472). Die Tatsache, daß immerhin $\frac{3}{5}$ aller beschriebenen Ebenenzwillinge nach Endflächen oder Grundprismen verzwillingt sind, spricht dafür, daß unter diesen Bedingungen die homogene oder angenähert homogene Erhaltung des elementaren oder multiplen Gitters über die Zwillingsgrenze hinaus am sichersten gewährleistet erscheint. Je komplizierter die kristallographische Lage von Zwillingsebene und -achse ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit einer dementsprechenden Verzwillingung. Das legt die Frage nahe, ob eine große Zahl so-

1) Vielleicht sollte die Definition richtiger heißen: $A = [110]$, da es sich um ganz unregelmäßige Verwachsungen, bzw. Durchdringungen handelt. Vgl. auch Th. Liebisch a. a. O. S. 397.

genannter Zwillingsgesetze mit komplizierten Symbolen, die kaum einmal mit Sicherheit beobachtet wurden, wirklich als echte Verzwillingungen angesehen werden dürfen und ob es nicht zweckmäßiger wäre, von Verwachsungen zu sprechen (vgl. S. 473).

Mag nun die Ursache der Zwillingbildung welche immer sein, jedenfalls ist für die genaue Beschreibung solcher Bildungen außer den genannten beiden Elementen keine geeignete, geometrische Grundlage vorhanden. Wenn man für die Kristall- und Zwillingbildung gleichartige Gesetzmäßigkeiten voraussetzt, können daher als einfache Fälle nur Zwillinge nach einer Ebene oder solche nach einer Achse, wobei beide dem Rationalitätsgesetz gehorchen müssen, beschrieben werden.

Wenn gleichwohl noch andere Zwillingsgesetze, wie das Kantennormalengesetz und das Mediangesetz (Tschermak) aufgestellt wurden, so ist deren Gültigkeit noch zu überprüfen bzw. der Versuch angezeigt, auch diese Bildungen auf die erstgenannten Gesetze zurückzuführen.

Es ist E. v. Fedorows Verdienst¹⁾, gerade in dem allgemeinen Falle der Plagioklas-Verzwillingungen aus dem optischen Verhalten auf Gesetzmäßigkeiten aufmerksam gemacht zu haben, die kristallographisch kaum mit der gleichen Schärfe nachzuprüfen wären. Seine Vermutung, man werde noch mehrere solche, nicht einfach deutbare Zwillinge an den Plagioklasen finden, hatte sich durchaus bestätigt. Fedorow hatte schon damals die Zusammengesetztheit des Zwillingsgesetzes für solche Fälle erkannt. Man spricht darum von Komplexzwillingen (Fedorow) oder »Zwillingbildungen zweiter Art« (Niggli).

Das Bezeichnende in diesen Fällen ist, daß es nicht gelingt, diese Verzwillingung durch Angabe einer rationalen Zwillingssachse oder -ebene zu deuten, wohl aber durch gleichzeitiges Zusammenwirken von zwei solchen einfachen Gesetzen. Der sogenannte Kantennormalenzwilling bietet einen derartigen Fall.

Bekanntlich wird dieser Komplexzwilling so beschrieben, daß seine nicht rationale Zwillingssachse in einer Kristallfläche und senkrecht zu einer ihrer Kanten liegt, oder in anderer Fassung, daß die nicht rationale Zwillingsebene senkrecht zu einer Kristallfläche und parallel zu einer darin liegenden Kante verläuft. Jedenfalls handelt es sich weder um eine rationale Richtung, noch um eine rationale Fläche, wohl aber um

1) v. Fedorow, E., Universalmethode und Feldspatstudien II, Feldspatbestimmungen, Z. Kristallogr. 27 (1897) 337, vgl. auch M. Reinhard, Universal- und Drehtischmethoden, Basel, Wepf, 1931.

Elemente, die durch das Zusammenwirken zweier rationaler Elemente beschrieben werden können.

Beachtet man, daß jede Kristallfläche eindeutig durch ihre Flächennormale gegeben ist, so sind folgende Fragestellungen möglich:

1. Was ergibt das Zusammenwirken zweier Verzwillingungen nach dem Achsensgesetz, wenn die beiden Achsen aufeinander normal stehen?

2. Was ergibt das Zusammenwirken eines Achsenzwillings mit einem Ebenenzwilling?

Bezüglich der ersten Frage liegt die Antwort in der längst bekannten Tatsache, daß zwei aufeinander senkrecht stehende zweizählige Achsen (Hemitropieachsen) durch eine dritte zweizählige Achse ersetzt werden kann, die auf der durch die beiden anderen Achsen bestimmten Ebene senkrecht steht. Es entspricht dies genau der bisphenoidischen Klasse im rhombischen Systeme und ähnlicher Fälle in höher symmetrischen Systemen.

Hinsichtlich der zweiten Frage müssen allerdings noch zwei Möglichkeiten unterschieden werden:

a) Zusammenwirken einer Hemitropieachse mit einer zu dieser parallelen (bzw. sie in sich enthaltenden) Zwillingsebene und b) Zusammenwirken der Achse mit einer zu ihr senkrecht stehenden Ebene.

Die Frage 2a) beantwortet sich durch die Symmetrie der pyramidalen Klasse des rhombischen Systemes, derzufolge das Zusammenwirken einer Symmetrieebene und einer in ihr liegenden Hemitropieachse das Auftreten einer durch die gleiche Drehachse gehende, aber

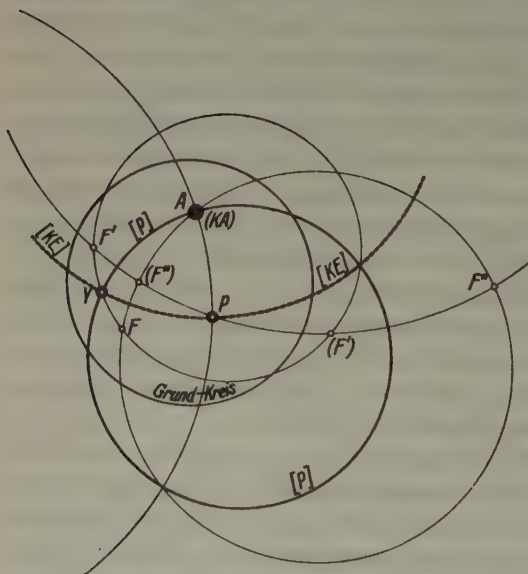


Fig. 2. Vereinigung der Zwillinge nach P und y in einem triklinen Kristall (Manebach- und Periklin-Gesetz) zu einem Komplexzwilling nach A .

$[P]$ = zyklographische Projektion von P und $[KE]$ = Komplexebene = zyklographische Projektion der Komplexachse A (KA).

auf der ersten Ebene normalen Symmetrieebene bedingt. Die Normalen dieser beiden Ebenen bilden dann mit der Achse wieder das rechtwinklige, »rhombische Achsenkreuz« (vgl. Fig. 2).

Die Frage 2b) beantwortet sich durch das bekannte Verhalten einer zweizähligen Drehspiegelachse, welche in ihrer Wirkungsweise dem Symmetriezentrum entspricht. Auf diesem Wege lassen sich auch unter strenger Einhaltung der Nigglichschen Definition der Zwillingbildung und trotz der ausgesprochenen Richtungslosigkeit des Symmetriezentrums die »Zwillinge erster Art« nach Tschermak selbst für die ungünstigsten Fälle deuten. Das gilt nämlich für die Kristallklassen mit einzelnen, polaren unpaarzähligen Deckachsen (»triklin pedial« mit einer polaren D^1 und »trigonal pyramidal« mit polarer D^3). Alle anderen Fälle geben durch das Hinzutreten anderer Symmetrieelemente die Möglichkeit, die fraglichen Zwillingbildungen (»erster Art«) durch eines der einfachen Zwillingsgesetze zu deuten (z. B. bei Kieselzinkerz).

Die Komplexzwillinge nach 1) und 2a) bauen sich auf der gegenseitigen Rechtwinkligkeit der drei verbundenen Zwillingselemente auf, eine Rechtwinkligkeit, die sich in aller Schärfe auch im triklinen Systeme verwirklicht, da ja ausdrücklich für die Komplexzwillingsachse bzw. Komplexzwillingsebene keine Rationalität gefordert wird. Die zur Beschreibung verwendete Kristallfläche aber, sowie die in ihr liegende Kante gehorchen der Rechtwinkligkeit insofern, als die Achse einer Zone (Kantenrichtung!) unter allen Umständen auf den Flächennormalen aller, dieser Zone angehörigen Flächen senkrecht steht. Die nicht rationale Ersatzzwillingsachse (Komplexzwillingsachse = KA) muß nach obigem Theorem sowohl auf der Kante (Zonenachse) als auf der Flächennormale senkrecht stehen, d. h. sie muß in der Fläche selbst liegen und zur gegebenen Kante normal sein. Das ist aber die Definition des Kanten-normalengesetzes.

Nach der anderen Definition ist die nicht rationale Komplexzwillings-ebene (= KE) senkrecht zu einer Kristallfläche und parallel einer in dieser liegenden Kante. Und auch in diesem Falle stehen die beiden Flächennormalen und die gemeinsame Kantenrichtung senkrecht zueinander.

Für einen beliebigen triklinen Fall sind die Verhältnisse in Fig. 2 eingetragen. Es handelt sich um einen Komplexzwilling gemeinsam nach P und y , also nach der bei den Plagioklasen üblichen Bezeichnungsweise um die Kombination von Periklin- und Manebacher Zwillingsgesetz. Die Komplexzwillingsachse A liegt dann in P (ihr Pol steht um 90° von P ab) und senkrecht zu y , also auf einem Großkreis, für den y Zonenpol ist. Nimmt man einen beliebigen Flächenpol F an, so führt

diesen die Verzwillingung nach der Achse y zunächst nach F' . Die Verzwillingung nach der Flächennormale von P bringt F' nach F'' . Dann ist F mit F'' durch Hemitropie nach der Komplexzwillingsachse A verbunden.

Oder man bringt F durch die Wirkung der Achse y nach F' und bildet dieses dann symmetrisch zu P (bzw. zur zyklographischen Projektion von P im Großkreis $[P]$) in (F'') , dem Gegenpol des früher bestimmten F' , ab. Dann liegen (F'') und F symmetrisch zu einer Ebene, deren Pol wieder durch den Punkt A gegeben ist. Jedenfalls bilden P , y und A ein rechtwinklig-rechteitiges sphärisches Dreieck.

Sehr schön lassen sich solche Komplexzwillinge an den Plagioklassen studieren. Dort sind von einfachen Zwillingen bekannt:

Ebenenzwilling	Achsenzwilling
nach (001) Manebacher Gesetz	nach $z = [001]$ Karlsbader Gesetz
» (010) Albit- »	» $y = [010]$ Periklin-Gesetz
» (100) X- » 1)	» $x = [100]$ Alagesetz
» (110) Prismengesetz (rechts u. links) ²⁾	
» (021) Bavenogesezt (rechts u. links)	

Betrachten wir zunächst nur die Verzwillingungen nach Endflächen und Kristallachsen in ihrer Eignung zu Komplexzwillingen, so ist klar, daß jeweils eine Achse nur mit jenen Ebenen kombiniert werden kann, für die diese Achse gleichzeitig Zonenachse ist. So ist z. B. für die Komplexzwillingsbildung die Vereinigung von Albit- und Periklingesetz unmöglich.

Dann sind folgende Kombinationen zwischen Ebenen- und Achsen-gesetz möglich:

Manebach-Ala: A in (001), normal [100]	Manebach-Periklin: A in (001), normal [010] (Scopigesetz, Aklin)
Albit-Ala: A in (010), normal [100]	Albit-Karlsbad: A in (010), normal [001] (La-Roc-Tourné)
X-Periklin: A in (100), normal [010]	X-Karlsbad: A in (100), normal [001]

Tatsächlich wurden auch dank den verfeinerten optischen Bestimmungsmethoden gemäß Fedorows Voraussage solche Komplexzwillingsbildungen beobachtet.

1) Nach Niggli a. a. O., vgl. auch M. Reinhard a. a. O. Diese von Niggli gebrauchte Bezeichnung bedeutet nicht das Karlsbadergesetz. Im monoklinen System führt der Ebenenzwilling nach (100) und der Achsenzwilling nach [001] zu kongruenten Stellungen.

2) Die Bedeutung dieser Prismen (110) und (021) ist insofern interessant, als bekanntlich die Vertikalprismenzone in großer Annäherung hexagonalen Charakter besitzt, die Zone der Längsprismen aber tetragonalen Charakter mit besonderer Betonung von (021).

Es interessiert noch, ob nicht auch andere seltene Zwillingsgesetze bei den Plagioklasen bzw. am Orthoklas sich als Komplexzwillinge nach zwei einfachen Gesetzen deuten ließen. Hierfür kämen nur noch Kombinationen der »Prismengesetze« mit dem »Karlsbadergesetz«, und solche des »Baveno-Gesetzes« mit dem »Alagesetz« in Frage.

Versucht man bei den Plagioklasen die Komplexzwillingsachse für ein Zusammenwirken von Prismen- und Karlsbadergesetz zu konstruieren, so findet man in deren unmittelbarer Nähe die Flächennormale der (130) bzw. ($\bar{1}\bar{3}0$). Jedenfalls muß es eine Fläche der Grundzone sein, da die Mitwirkung des Karlsbadergesetzes eine Komplexachse in der Zone der z-Achse fordert.

Winkel ¹⁾	Albit	Andesin	Anorthit	Orthoklas
(110) — (130) 89° 12' (— 48')	90° 10' (+ 10')	90° 58' (+ 58')	91° 12½' (+ 1° 12½')	
($\bar{1}\bar{1}0$) — ($\bar{1}30$) 89° 16' (— 44')	88° 54½' (— 1° 5½')	88° 3½' (— 1° 56½')		

Wie die in Klammer beigesetzten Differenzzahlen gegen den theoretisch geforderten Wert von 90° zeigen, liegt tatsächlich (130), bzw. ($\bar{1}\bar{3}0$) in einzelnen Fällen der Komplexzwillingsachse so nahe, daß es nur an gut einspiegelnden Kristallen möglich wäre, zu entscheiden, ob wirklich ein Zwilling nach (130), wie er für Orthoklas angegeben wird, vorliegt, oder ob es sich um einen Komplexzwillling {(110) + [001]} handelt. Bei Albit wären beide Prismenkomplexzwillinge gleich wahrscheinlich, bei Andesin aber nicht, da hier der (110)-Zwilling eine nahezu rechtwinklig dazu verlaufende ($\bar{1}\bar{3}0$)-Normale besitzt, der ($\bar{1}\bar{1}0$)-Zwilling aber gegenüber (130) eine Fehllage von über 1° aufweist. Ungünstig liegen die Verhältnisse bei Anorthit und Orthoklas, doch sind gerade an diesen die Flächenausbildungen selten von jener Schönheit und Sauberkeit, die genaue Winkelmessungen zuließen.

Was die Kombination: Baveno- und Alagesetz anbelangt, muß die Komplexzwillingsachse in der Zone [001—010] liegen, und zwar in der Nähe der (021).

Winkel	Albit	Andesin	Anorthit	Orthoklas
(021) — (0 $\bar{2}1$) 89° 56' (— 4')	89° 19' (— 41')	89° 24½' (— 35½')	89° 52½' (— 7½')	

In diesem Falle rückt der Flächenpol der (021) so nahe an den theoretischen Komplexpol heran, daß wenigstens bei Albit und Orthoklas die Differenzwerte innerhalb der erreichbaren Fehlergrenzen liegen.

1) Die Winkelangaben sind Hintzes Handbuch der Mineralogie II entnommen.

Daraus wäre zu entnehmen, daß auch die beiden Prismengesetze sich mit den Achsenzwillingsgesetzen zu Komplexzwillingen kombinieren können. Doch lassen sich mit bedeutender Annäherung derartige Zwillinge auch als einfache Ebenenzwillinge deuten (nach (130) und (021)), wodurch die Notwendigkeit, sie als Komplexzwillinge zu erklären, entfällt.

In diesem Zusammenhange erscheint es noch interessant, auch noch die anderen für Orthoklas angegebenen Zwillingsgesetze durchzumustern. Trägt man in ein Wulffsches Netz die Winkellagen für die wichtigsten Orthoklasflächen und auch für die Fläche (454), die ebenfalls als Zwillings-ebene angegeben wird¹⁾, ein, so ergeben sich folgende, dem Netz entnommene Abstände:

$$(110 - \bar{1}\bar{1}1) = 95^\circ$$

$$(0\bar{2}1 - \bar{1}\bar{1}1) = 85^\circ$$

$$(110 - 0\bar{2}1) = 95^\circ$$

$$(110 - 454) = 92^\circ$$

$$(0\bar{2}1 - 454) = 89^\circ$$

Für die beiden angegebenen Zwillingsgesetze nach ($\bar{1}\bar{1}1$) und (454) liegen die jeweiligen Zwillings Ebenen ganz nahe beisammen, so daß leicht das eine nur eine ungenauere Formulierung des anderen bedeuten könnte, oder beiden vielleicht nur angenäherte Gültigkeit zukommt²⁾. Jedenfalls bilden die Pole von ($\bar{1}\bar{1}1$), (110) und (0 $\bar{2}1$) sehr roh angenähert, jene von (454), (110) und (0 $\bar{2}1$) in viel besserer Annäherung ein rechtwinklig-rechtseitiges sphärisches Dreieck, so daß man das Zwillingsgesetz nach ($\bar{1}\bar{1}1$) als Annäherung an das Gesetz (454) und dieses als einen Komplexzwilling nach (110) + (0 $\bar{2}1$) deuten könnte. Dadurch würde das Gebilde auf einfachere, gittermäßig bedeutungsvolle Symbole zurückgeführt.

Die angegebene Verwachsung nach einer (102) ist wohl nur eine besondere Ausbildungsform des Karlsbader Zwillings, denn die (102)-Normale weicht nur um $1^\circ 7'$ gegen die [001] nach vorne ab.

Die mehrfach beschriebenen Zwillinge nach (201), jener nach (051), wie die Kantenzwillinge [140], [130], [340] liefern allerdings keine klaren Beziehungen zu einfachen Flächen oder Achsenrichtungen, so daß wenigstens hier, soweit derartige Angaben sich nicht nur auf zufällige Verwachsungsformen beziehen (vgl. S. 473), die Zurückführung auf die sonst so häufige Beschränkung der Verzwillingung auf Gesetze nach einfachsten Formen und Richtungen nicht gelingt.

Ein sehr interessanter Streitfall betrifft die Deutung der Glimmerzwillinge und Verwandten, die von Tschermak als Kantennormalen-

1) Vgl. Breithaupt, Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 17 (1858) 1 und Laspeyres, Z. Kristallogr. 1 (1877) 204, 344.

2) Die gemessenen Cornwaller Kristalle sind Zinnerz pseudomorphosen, die Cunnersdorfer sind grob entwickelte Kristalle mit der üblichen Flächenrauheit.

zwillinge, von anderen als einfache Ebenenzwillinge gedeutet werden. Am Biotit beträgt der Winkelunterschied zwischen beiden Auffassungen nur $0^{\circ}8'$! So bestechend die Annahme klingt, den Glimmerzwilling durch die Ebene (331) (in Tschermaks Aufstellung), bzw. (110) (Kokscharows Aufstellung) zu deuten, muß doch gesagt werden, daß mit Ausnahme des Biotites kein anderer Glimmer die angenommene Ebene auch wirklich als Kristallfläche besitzt. Es erscheint darum wenig wahrscheinlich, eine Fläche als Zwillings Ebene anzunehmen, die so wenig strukturelle Bedeutung hat, daß sie niemals als Kristallfläche beobachtet wird. Dazu kommt noch, daß die Verwachsung beider Teile fast ausnahmslos nach (001) erfolgt, was auch gegen einen Ebenenzwilling nach (331) [= (110)] spricht. Ganz gleichartige Verhältnisse liegen bei den Sprödglimmern und Orthochloriten vor, die alle durch das gleiche »Glimmergesetz« ausgezeichnet sind.

Wie die vorausgegangene Zusammenstellung zeigt, werden ausgesprochene Kantennormalenzwillinge nur im triklinen, monoklinen und trigonalen Systeme angegeben. Es ist eine einfache Folge der zunehmenden Symmetrie, daß jene aus dem monoklinen und trigonalen Systeme sich mit großer Annäherung (wenn auch nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit) durch Ebenenzwillinge deuten lassen und deren Annahme darum vielleicht überflüssig erscheinen könnte. Die Fälle im triklinen Systeme (Plagioklas und Disthen) geben aber den unumstößlichen (optischen) Beweis, daß eine andere Deutung als die eines Komplexzwillings nicht zulässig ist. Damit erscheint aber die Frage hinsichtlich des Bestehens solcher Zwillinge eindeutig bejaht. Daran ändert sich auch nichts, wenn man an Stelle der Vereinigung zweier Hemitropiezwillinge zu einem Komplexzwilling einen Achsenzwilling mit einem Ebenenzwilling aus der zu dieser Achse zugehörigen Zone in einem Komplexzwilling vereinigt.

Wie ersichtlich ist in dieser ausschließlich auf Verwendung rationaler Zwillings-elemente und deren verschiedener Kombinationen beruhenden Ableitung der möglichen Verzwilligungen für das sogenannte Mediangesetz kein Raum. O. Mügges sorgfältige Zusammenstellung der hierfür bekannt gewordenen Fälle (a. a. O., vgl. S. 463) zeigt deutlich, daß die im Sinne einer Parallelisierung ungleicher Zonen (Mediangesetz) beschriebenen Verwachsungen durchaus nicht von jener zwingenden Eindeutigkeit sind, die eine andere Erklärung ausschließen. In Hintzes Handbuch wird das Mediangesetz überhaupt nur beim Hydrargillit erwähnt, aber nicht in der Bröggerschen Fassung, sondern als Achsengesetz nach A. Johnsen (vgl. S. 465).

Dieser nimmt bei dem Hydrargillit eine Achse [130] an. Während nach Bröggers Deutung der Winkel ($\overline{110}$ — $\underline{110}$) Null sein sollte, nach seinen Messungen $0^\circ 2'$ beträgt, gäbe Johnsens Aufstellung für diesen Winkel $0^\circ 20'$. Es muß aber dazu bemerkt werden, daß dies auch gleichzeitig die größte Abweichung von den für den Zwilling berechneten Winkelwerten Bröggers ist. Alle anderen Winkel zeigen eine viel bessere, oft verblüffende Übereinstimmung mit Bröggers Werten. Johnsens Deutung gibt also innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit eine viel einfachere Erklärung des seltsamen Zwillings, ohne daß man gezwungen wäre, den wechselweisen Parallelismus ungleicher Zonen heranzuziehen.

Daraus scheint sich folgerichtig der Schluß zu ergeben, daß keine Tatsache dazu zwingt, die Definition der Zwillingsgesetze auch auf Parallelverwachsungen ungleicher Zonen auszudehnen. Das widerspräche auch Niggli's Definition insofern, als dann nur ein Element, nämlich die rationale Verwachsungsebene beiden Teilen gemeinsam wäre, aber keine gleichartigen Kantenrichtungen zusammenfielen, was einer orientierten Verwachsung, aber keiner Verzwillingung entspricht. Derartige Bildungen sind als nicht zu den Zwillingen gehörig auszuschalten (wenn sie sich nicht nach einem der anderen Gesetze erklären lassen) und gehören in das viel umfangreichere Gebiet der gesetzmäßigen Verwachsungen, an denen ja nicht nur Kristalle gleicher Art, sondern auch solche ungleicher Art, wenn sie nur gewisse Bauähnlichkeiten zeigen, in weitestem Umfange beteiligt sind.

Ausbildung der Zwillingskristalle.

Bezüglich der Ausbildung der Zwillinge kommt es wesentlich darauf an, ob es sich um Ebenen- oder Achsenzwillinge handelt, bzw. ob ein Kantennormalenzwilling vorliegt.

Hierin läßt uns aber die einfache Durchmusterung der in der Literatur angegebenen Zwillingsgesetze insofern im Stich, als, wie schon bemerkt (S. 464), die angeblich so überwiegende Bedeutung der Ebenenzwillinge nicht ganz der Wirklichkeit entspricht. Bei zentrisch-symmetrischen Kristallen ließen sich alle Ebenenzwillinge ebenso gut durch die Angabe der Flächennormale als Hemitropieachse deuten. Es wäre an der Zeit, einmal eine sorgfältige Scheidung nach Ebenen- und Achsenzwillingen zu versuchen.

So ist es z. B. immer verdächtig und gittermäßig nicht so leicht zu erfassen, warum bei einem Ebenenzwilling eine dieser Zwillings-ebene völlig fremde Kristallfläche (etwa senkrecht zu dieser) als Ver-

wachsebene dienen soll. Für den Ebenenzwilling käme das Auftreten einer Simultan-Netzebene in Betracht, die beiden Teilen zugleich und gittermäßig völlig ungestört angehört. Nur die vorangegangene und die nachfolgende Netzebenenentwicklung ist nicht mehr dem gleichen Gitter angehörig, sondern befindet sich in zwei zur Simultanebene symmetrischen Anordnungen. Die beiden Zwillingsteile stoßen an der Netzebene zusammen, ohne stellenweise in den Bereich des anderen Teiles mehr oder weniger tief überzugreifen.

Ganz anders die Achsenzwillinge. Wie schon längst bekannt, ist bei diesen die Verwachungsfläche selten eben oder regelmäßig, ja sie kann die merkwürdigsten und verwickelsten Formen annehmen, wie etwa bei den Karlsbader Orthoklaszwillingen oder gar bei den Ergänzungszwillingen des Quarzes.

Allerdings wird man in solchen Fällen wohl kaum über das Vorhandensein von Achsenzwillingen im Unklaren sein (vgl. die Tetraëderzwillinge im kubischen System). Doch gibt es viele Fälle, wo trotz der seltsamsten Ausbildung der Verwachungsfläche der Zwilling nach dem Ebenengesetz beschrieben wird. So wurde S. 476 erwähnt, daß Tetraëderzwillinge oft als Ebenenzwillinge nach (010) beschrieben werden. Die Ausbildung ist aber nie symmetrisch zu einer Würfel­fläche mit scharfer ebener Trennungsfläche, sondern in komplizierter Durchdringung, die sich wohl mit besserem Grund als Achsenzwilling nach [110] deuten läßt.

Wenn bei Achsenzwillingen überhaupt eine Verwachsebene auftritt, so ist ihre Ausbildung insofern bemerkenswert, daß jede Fläche, die der Zone der Zwillingachse angehört, als Verwachsebene auftreten kann, daß sogar nicht rationale Flächen parallel zur Achse hierfür dienen können (»rhombischer Schnitt« der Plagioklase), nicht aber die zur Zwillingachse normale Fläche.

Ebenenzwillinge haben auch die Eigentümlichkeit, daß sie meist nach dieser Ebene abgeplattet erscheinen, was sich z. B. bei den Oktaëderzwillingen des Goldes bis zu einer blechartigen Auswachsung nach (111) steigert (»Spinellzwilling«). Während nun die Ebenenzwillinge die Tendenz zeigen, die einspringenden Winkel durch rasches Vorwachsen zum »Ausheilen« zu bringen¹⁾, ist das bei den Achsenzwillingen nicht der Fall. Ein Fluoritzwilling nach (111) zeigt gar nichts von jenem mächtigen

1) Diese Tendenz ist bei den Spinellzwillingen sehr auffällig, obwohl noch einspringende Winkel erhalten bleiben. Man erkennt es daran, daß die Berührungskanten in den einspringenden Winkeln sehr viel kleiner sind, als jene in den aus­springenden Winkeln, was einem beschleunigten Wachstum in der Richtung des einspringenden Winkels entspricht.

Auswachsen der beiden Teilen gemeinsamen Netzebene, obwohl diese als Spaltebene und Kristallfläche eine besondere strukturtechnische Bedeutung besitzt. Die einander durchdringenden Würfel bieten nicht nur eine ganz unregelmäßige Verwachsungsfläche (wenn man von einer solchen überhaupt reden will), sondern die zahlreichen einspringenden Winkel werden nur ganz wenig durch Vizinalflächen abgeschwächt, im schärfsten Gegensatze zum Verhalten des Kalkspates in seinen Zwillingen nach $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}2)$ und $(02\bar{2}1)^1$ oder zahlreichen anderen Ebenenzwillingen. Ebenso bezeichnend ist der Karlsbader Orthoklaszwilling, der die scharf einspringenden Winkel, die sich zwischen den beiden (001) -Flächen, bzw. (001) - und $(\bar{2}01)$ -Flächen bilden, in ihrer ganzen Ausdehnung bewahrt, ja der sogar in der Prismenzone sehr häufig eine ausgesprochene Rinne zwischen (110) und $(\bar{1}\bar{1}0)$ offen hält.

Alle solche Fälle wären doch wohl als Achsenzwillinge zu beschreiben, wodurch die Zahl derartiger Zwillingbildungen allerdings beträchtlich in die Höhe schnellen würde. Und es erscheint angebracht, nur dann von Ebenenzwillingen zu sprechen, wenn diese Zwillingsebene auch die Verwachsungsebene und scharfe Trennungsfläche beider Zwillingsteile ist, also genau das Verhalten einer Simultanebene aufweist. Natürlich sind sämtliche Gleitzwillinge ausgesprochene Ebenenzwillinge, was sich einwandfrei am Kalkspat z. B. durch die Versuche nach Reusch und Baumhauer zeigen läßt.

Fehlt die Verwachsungsebene, bzw. ist es eine der Zwillingsebene nicht parallele Fläche und ist auch die Tendenz zur Ausheilung einspringender Winkel nicht vorhanden oder kaum angedeutet, dann hat man wohl die Zwillingbildung besser als Achsenzwilling zu deuten.

Bei solchen Achsenzwillingen muß die Zwillingssachse eine besonders bevorzugte Gitterlinie sein, die sich in allen Teilen des Gitters, auch im Zwillingsteil, in der gleichen Bausteinbesetzung wiederholt, wogegen Bausteine in der Umgebung solcher ständig gleichbleibender Gitterlinien eine hemitrope Verteilung in bezug auf diese Achse aufweisen können. Da hier nicht eine ganze Netzebene als Simultan- und damit als Spiegelebene dient, sondern nur eine Gitterlinie, ist es begreiflich, daß die Zusammensetzungsfläche der beiden hemitropen Teile an gar keine bestimmte Gitterebene gebunden ist und ständig wechseln, d. h. gänzlich unregelmäßig verlaufen kann. Ebenso ist verständlich, daß an

1) Vgl. die Abbildungen in Tschermaks Lehrbuch S. 404. Interessanterweise trägt der Kalkspatzwilling nach (0001) immer unberührte einspringende Winkel, ohne Tendenz zu einer Verbreiterung nach der Basisfläche. Sollte man da nicht besser von einem Achsenzwilling nach $[0001]$ sprechen?

verschiedenen Stellen des Gitters diese bevorzugte Linie als Zwillingsachse wirken und damit völlig ineinander gewirrte Verzwillingungen veranlassen kann, wie das an den Ergänzungszwillingen des Quarzes so deutlich zu sehen ist.

Schließlich sei nochmals daran erinnert, daß man nur dann von Ebenen-, bzw. Achsenzwillingen sprechen darf, wenn die Zwillingsenebene, bzw. Zwillingsachse dem Gesetze der Rationalität gehorcht.

Für die Kantennormalenzwillinge ist es bezeichnend, daß man schon in der Beschreibung die Angabe der Komplexachse bevorzugt, da ja die sogenannte Zwillingsenebene nie rationalen Charakter und demnach im Kristall für die Struktur gar keine Bedeutung besitzt. Allerdings trifft dieser Mangel auch für die Komplexachse zu, weshalb es vielleicht am richtigsten wäre, Komplexzwillinge immer durch Angabe der beiden in Kombination tretenden einfachen Zwillingsgesetze zu beschreiben¹⁾. Interessanterweise ist hier die Verwachsungsfläche meist eine Ebene, und zwar jene Kristallfläche, innerhalb deren die Komplexachse zu liegen kommt (vgl. Glimmer, Plagioklase . . .). Hinsichtlich ihrer Ausbildung wären also trotz der achsenmäßigen Beschreibung die Komplexzwillinge in die Nähe der Ebenenzwillinge zu stellen.

Die noch mögliche Komplexzwillingsbildung nach einer zweizähligen Drehspiegelachse (= Symmetriezentrum, »Zwilling 1. Art« nach Tschermak, vgl. S. 479) wurde in den einzig kritischen Fällen (triklin und trigonal Stufe 1) noch nicht beobachtet, läßt sich aber in allen anderen Fällen (wie etwa bei dem Kieselzinkerz) durch einen Ebenenzwilling deuten.

Schließlich sei noch mit wenigen Worten die Frage um die inneren Gründe für Zwillingsbildungen gestreift. Hierzu ist leider trotz den weitgehenden Strukturerschließungen in der letzten Zeit kaum mehr zu sagen, als dies schon seinerzeit G. Friedel (a. a. O.) versuchte. Auch in der vorliegenden Zusammenstellung sieht man, daß die Tendenz vorliegt, Symmetrieelemente, die am Einling fehlen, im Zwilling zu verwirklichen, gleichgültig, ob damit eine Symmetrieerhöhung für den Gesamtzwilling erfolgt (Ergänzungszwillinge für Quarz, Pyrit . . .), oder eine Symmetrieverminderung (Spinellzwilling mit bloß einfach trigonaler Symmetrie).

1) Die Angabe der Komplexzwillingsachse hat nur den Vorteil leichterer Konstruktionsmöglichkeiten und wird heute fast ausnahmslos so gemacht, daß man die Fläche angibt, in der die Komplexachse liegt und jene Kante (Zonenachse) innerhalb dieser Fläche, zu der sie senkrecht steht (z. B. »Manebach-Periklin«-A in (001) normal zu [010]).

Ebenso deutlich tritt die Erscheinung der »Pseudomeroëdrie« (Friedel) auf, die Angleichung der Gittermasche an höher-symmetrische Maschenformen durch Annäherung an gewisse Grenzwinkel. Die sehr umfangreichen Untersuchungen E. v. Fedorows in diesem Sinne haben in der neuen Strukturforschung eine schöne Bestätigung erfahren. So konnte P. Niggli auch in seinem Lehrbuche (2. Band) einen ganz neuen Gruppierungsversuch vorlegen, der diesen mehr oder minder starken Angleichungen morphologisch-struktureller Ausbildungen an bestimmte höher-symmetrische Strukturtypen grundlegende Bedeutung zumißt. Es ist naheliegend, daß eine »hypokubische, hypotetragonale . . .« Struktur sich auch in der Art der Zwillingsmöglichkeiten auswirken muß, und zwar in dem Sinne, daß die ähnliche, höher-symmetrische Struktur durch Verzwillingung oft in kompliziertester Durchdringung zu erreichen versucht wird.

Sieht man nun daraufhin die vorliegende Statistik durch, so fällt auf, daß nur Winkel von 60° und 45° (der Winkel von 30° gegen (010) bedeutet in allen rechtwinkligen Systemen 60° gegen (100)!) eine Rolle spielen und hier wieder recht auffallend der 60° -Winkel bevorzugt wird.

Diese Bevorzugung ist leicht verständlich, wenn man in erster Annäherung zur Deutung die Erfahrungen dichter Kugelpackungen heranzieht. Das bestbekannte Beispiel und gleichzeitig die dichteste Kugelpackung überhaupt bietet der »flächenzentrierte Würfel«. Hier ist es die Aufeinanderfolge der Oktaëdernetzebenen senkrecht zu einer trigonalen Achse, die als zwangsläufige Folge der dichtesten Lagerung auftritt. Bekanntlich ist in diesem Falle jede 4. Bausteinebene parallel dem Oktaëder mit der Ausgangsebene identisch und 2 Ebenen etwas verschobener Lagerung schalten sich dazwischen. Läßt man aber schon jede 3. Ebene mit der 1. identisch werden, dann erhält man die hexagonale dichteste Packung.

Es ist darum naheliegend, das der dichtesten Packung entsprechende, auffallende Vorherrschen der trigonalen, bzw. hexagonalen Annäherung in den Elementargittern als besonders günstigen Anstoß zur Zwillingsbildung zu betrachten, da auf diesem Wege die im Elementargitter nicht voll ausgewertete dichteste Packung nachgeholt und verstärkt werden kann.

Genau wie die Schachbrettanordnung der Bausteine auf der Würfelfläche des flächenzentrierten Würfelgitters nur eine Folge der dichtesten tetraëdrischen Kugelpackung ist, kommt auch die vierzählige Anordnung in anderen Gittern erst in zweiter Linie zur Geltung, d. h. die Annäherung an 45° (und 90°) spielt eine geringere Rolle als jene an 60° (und 30°).

Natürlich kann diese Überlegung nicht für den einzelnen atomaren Baustein Geltung haben, sondern für ganze Baugruppen («Baumotiv», Niggli), da die Untersuchungen zahlreicher Kristallgitter zeigte, wie weitab die meisten in ihrem Aufbau von jenem der einfachen Bravais'schen Gitter stehen.

Immerhin ist es interessant, daß, wie Niggli in seinem Lehrbuche (2. Band) zeigt, rund ein Drittel der Minerale sich strukturell dem kubischen Typus, ein Viertel dem hexagonalen Typus eingliedern lassen. Dazu kommt noch eine stattliche Anzahl von Mineralien, allen voran die Feldspatgruppe, die sich mit etwas geringerer, aber doch unverkennbarer Annäherung an die isometrischen Strukturen anschließen¹⁾. Mindestens zwei Drittel der Minerale zeigen also Strukturen, bei denen einem Winkel von 60° erhöhte Wichtigkeit zukommt.

In diesem Zusammenhange sei erneut auf die merkwürdige Tatsache hingewiesen, daß gerade das hexagonale und trigonale System (vgl. S. 468/69 ff.) die schlechteste Annäherung an den Winkel von 60° zeigen. Vielleicht ist die am a. O. erwähnte Folgeerscheinung, daß dann 2 sechszählige Achsen, oder eine D^6 und eine D^3 aufeinander senkrecht zu stehen kämen (eine am Einling ganz unmögliche Verteilung!) die eigentliche Ursache, daß gerade hier dem Winkel von 60° so geringe Bedeutung zukommt. Dazu paßt die eigentümliche Beobachtung, daß im trigonalen System der Einfluß des 45° -Winkels merkwürdig wächst. Sollte das damit zusammenhängen, daß es zwar eine Kombination von D^3 und D^4 gibt, nicht aber eine solche von D^3 und D^6 bzw. von D^4 und D^6 ?

Allem nach entsprechen die Ausbildungsformen dem längst bekannten Grundsatz, daß die Verzwillingung Annäherung an mögliche, höhere Symmetrien unterstreicht, bzw. verlorengegangene Symmetrieelemente der Holoëdrie des jeweiligen Kristallsystemes ersetzt.

Zusammenfassung.

1. An der Hand der Literaturangaben in Hintzes Handbuch d. Min. wird zunächst, nach Kristallsystemen geordnet, eine statistische Übersicht über die verschiedenen Zwillingsgesetze an Mineralien gegeben.

2. Nach der hier als gültig angenommenen Niggli'schen Definition der Zwillingsbildung kommen zur Deutung von Verzwillingungen nur rationale Ebenen und Kanten (Zonenachsen = Hemitropieachsen) und

1) Vgl. hierzu E. v. Fedorows so überzeugende Deutung der Plagioklase als «hypokubisch» (a. a. O.), eine Vorstellung, für die sich auch P. Niggli in seinem Lehrbuche (II) einsetzt.

deren Kombinationen in Betracht. Das Symmetriezentrum scheidet als richtungsloses Element aus.

3. Einfache Zwillinge sind solche, die sich durch Anwendung eines einzelnen Zwillingselementes deuten lassen (Zwillingsebene für den Ebenenzwilling und Zwillingssachse für den Achsenzwilling).

4. Komplexzwillinge sind solche, die zu ihrer Deutung des Zusammenwirkens zweier verschiedener Hemitropieachsen oder einer solchen und einer Zwillingsebene bedürfen.

Stehen 2 Hemitropieachsen senkrecht zueinander, oder ist eine Hemitropieachse mit einer Zwillingsebene der eigenen Zone verbunden, so ergibt sich das Kantennormalengesetz. Die Verbindung einer polaren Hemitropieachse mit einer zu ihr senkrechten Symmetrieebene (= zweizählige Drehspiegelachse) gibt einen Komplexzwilling, der mit Tschermaks »Zwilling 1. Art« identisch ist.

5. Das Mediangesetz (Brögger, Tschermak) bleibt als nicht vereinbar mit der gegebenen Definition ausgeschaltet und erweist sich auch innerhalb der zulässigen Beobachtungsfehler durch ein einfaches Achsengesetz ersetzbar.

6. Bei der Beschreibung eines Zwillinges wäre auf seine Ausbildungsform mehr Rücksicht zu nehmen. Als Ebenenzwillinge wären nur solche zu bezeichnen, für die die Zwillingsebene auch gleichzeitig Verwachsungsebene ist, in der beide Teile, scharf gesondert, aneinander grenzen. Wo dagegen die Verwachsungsfläche nicht mit der »Zwillingsebene« zusammenfällt, bzw. gar keine ebene Fläche darstellt, sollte auch dann die Beschreibung nach dem Achsengesetz erfolgen, wenn die zugehörige, sogenannte Zwillingsebene eine rationale Kristallfläche wäre.

7. Das Überwiegen von Zwillingsgesetzen mit Flächen und Achsen der einfachsten Indizes deutet auf einen engeren Zusammenhang mit den Abmessungen der Elementarmasche des Gitters. Verzwillingungen nach besonders komplizierten Formen erscheinen sehr unwahrscheinlich und wären, wenn sie nur einmal beobachtet wurden, besser als »zwillingähnliche Verwachsungen« zu bezeichnen.

8. Es wird die besondere Bedeutung der Grenzwinkel 60° und 45° für die Zwillingbildung besprochen und zu der weiten Verbreitung kubischer und hexagonaler Strukturtypen in Beziehung gesetzt.

Eingegangen am 25. Juni 1936.

The Crystal Structure of Potassium Nitrite, KNO_2 .

By G. E. Ziegler, University of Chicago.

Up to the present time experimental knowledge regarding the NO_2 group has been limited to the results of the determination of the crystal structure¹⁾ of $NaNO_2$. The investigation the crystal structures of other nitrites of low atomic number was undertaken by the author²⁾ in order to test the correctness of the NO_2 group as found in $NaNO_2$. The present paper contains a discussion of the complete structure of KNO_2 . The determination of the structure of $LiNO_2 \cdot H_2O$ has not been completed.

Experimental Procedure.

The oscillating single crystal photographs used in the preliminary investigation²⁾ were obtained with the thin crystal flakes that formed on the surface of a water solution of KNO_2 evaporated in a desiccator over calcium chloride. The photographs for the present paper were obtained with the more favorably shaped, nearly spherical granular crystals that formed below the surface of the solution after many months in the desiccator. These crystals were proved anhydrous by determining their density and finding it the same as a fused anhydrous sample.

Since KNO_2 is hygroscopic it was necessary to mount the crystal inside a minute desiccator mounted on the goniometer. Although the granuals had no faces, single crystal specimens could be found, and oriented by means of successive rotation and Laue photographs:

Mo-radiation was used throughout the investigation.

Unit Cell.

Since the crystal does not develop true faces crystallographic data are not available. Rotation and Laue photographs lead to a monoclinic cell.

Dimensions³⁾.

$$a = 4.45 \text{ \AA} \quad b = 4.99 \text{ \AA} \quad c = 7.31 \text{ \AA} \\ \beta = 114^\circ 50'$$

Observed density = 1.915 g. per cc.

Calculated number of molecules in unit cell = 2.01.

1) Ziegler, G. E., *Physic. Rev.* **38** (1931) 1040.

2) Ziegler, G. E., *Z. Kristallogr. (A)* **90** (1935).

3) These dimensions differ slightly from those in the preliminary note 1 and are to be considered the more reliable because subsequent to the original note better shaped crystals were obtained.

Determination of Space Group and Structure.

The rotation photographs were indexed according to the familiar graphical method described by Bernal¹). An inspection of the observed data reveals at once the fact that reflections from planes of the type (hkl) are absent if $(k + l)$ is odd. This requires that the plane of the (b) and (c) axis be face-centered. Since the crystal is monoclinic the space group assigned must be a base centered monoclinic group. The base centered requirement eliminates as possibilities all space groups except C_{2h}^6 ($C2/c$), C_{2h}^3 ($C2/m$), C_2^3 ($C2$), C_s^3 (Cm).

The space group C_{2h}^6 is eliminated at once because it requires that planes of the type $(h0l)$ be present only if h and l are even, while planes $(h0l)$, h odd and l even, are observed.

The group C_{2h}^3 is eliminated because it contains no possible NO_2 group except a linear group with which it is impossible to obtain agreement between the observed and calculated intensities of reflections. Thus C_2^3 and C_s^3 are the only space groups not eliminated. The choice between these can be made only on the basis of agreement between completely calculated structure factor expressions and observed intensities.

The values of the atomic scattering powers for different values of $\sin \theta/\lambda$ were obtained from Hartree's theoretical values. As KNO_2 is a very soft crystal the actual scattering power will fall off more rapidly with increasing $\sin \theta/\lambda$ than will the theoretical. Hence with increasing $\sin \theta/\lambda$ the observed S. F. decreases more rapidly than the calculated.

Trial with space group C_2^3 .

Rearranging Wyckoff's table of coordinates we have as positions in this space group:

$$(a) \ 0u0; \ 0, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$(b) \ \frac{1}{2}u0; \ \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$(c) \ xyz; \ \bar{x}y\bar{z}; \ x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}; \ \bar{x}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z.$$

The simplified structure factor expression is:

$$S. F. = \sigma [\cos(hx + lz) \cos ky + i \cos(hx + lz) \sin ky].$$

Since there is a variable parameter in the (b) direction for C_2^3 agreement can be obtained for the $0k0$ zone. In the (x) and (z) directions the parameters of the potassium and nitrogen are limited to the two fold axis. Possible ranges of values for the (x) and (z) parameters of

1) Bernal, J. D., Proc. Roy. Soc. London (A) 4026, V 443, 447.

oxygen are located by plotting calculated S. F. values against the parameter values as a variable for the $h00$ and $00l$ zones. Such curves indicate that the value of the (x) parameter of oxygen must be greater than $130/360$ of a unit cell, which in the familiar manner of expressing parameter values would be $O_x > 130^\circ$. Similarly in the (y) direction $O_y > 140^\circ$. The verity of these conclusions is at once evident from the following:

100 Weak S. F. = $2K + 4O \cos 130^\circ$

002 Very Strong $2K + 4O \cos 280^\circ$

200 Medium S. F. = $2K + 4O \cos 260^\circ$

004 Weak plus $2K + 4O \cos 560^\circ$

300 Very Weak S. F. = $2K + 4O \cos 390^\circ$

because disagreement will arise between calculated and observed S. F. if the parameter value for O_x is less than 130° and that for O_y less than 140° . These ranges of parameter values result in 1.6 \AA being the maximum possible oxygen distance in the NO_2 group. As this distance is unreasonably small C_2^3 can be eliminated.

Trial with space group C_s^3 .

The values of the coordinates for C_s^3 are:

$$(a) \ u \ 0 \ v; \quad u, \ \frac{1}{2}, \ v + \frac{1}{2}$$

$$(b) \ x \ y \ z; \quad \bar{x} \ y \ \bar{z}; \quad x, \ y + \frac{1}{2}, \ z + \frac{1}{2}; \quad x, \ \frac{1}{2} - y, \ z + \frac{1}{2}$$

The simplified structure factor expression is:

$$S. F. = \sigma [\cos(hx + lz) \cos ky + i \sin(hx + lz) \cos ky].$$

Since there are four oxygen atoms in the unit cell, oxygen must be in (b) or at two different sets of values of u and v in (a). If the oxygen atoms are located in set of positions (a) as well as potassium and nitrogen which are confined to this set of two fold positions, the reflection 020 would be a complete maximum. The observed intensity is only medium. Hence this arrangement is eliminated as a possibility. If O is in set of positions (b) and K and N in (a) the variable parameter $O_y \neq 0$ permits agreement to be obtained for the $0k0$ zone.

Parameter values for potassium.

The parameter values for K . can be arbitrarily selected as $K_u = 0$, and $K_v = 0$.

Parameter values for oxygen.

Since the reflection 100 is weak the contribution of oxygen to the intensity must be out of phase with that from potassium. Hence O_x is in the neighborhood of 180° . This is further checked by the fact that the reflection 200 is medium. Since 002 is observed as very strong,

the contribution from oxygen must be large and in phase with that from potassium, hence O_x must be in the neighborhood of 180° or 0° . As the $(b - c)$ plane is face centered, and no parameter in the (b) direction has been fixed, $O_x = 0^\circ$ and $O_x = 180^\circ$ are equivalent. O_x in the neighborhood of 180° is selected. The S. F. expression for $\bar{1}11$ (Strong) is $2K + 4O \cos (-180 + 180) \cos y$, from which it is evident that the value of $\cos y$ must be (+). This together with the O to O distance in the NO_2 group as found in $NaNO_2$ yields a possible parameter value of about 75° for O_y . Summarizing thus far:

K	x 0°	y 0°	y 0°
	O neighborhood 180°	about 75°	neighborhood 180° .

By considering the S. F. expressions for $\bar{1}11 S$ and $111 M$ it is seen that the difference in intensities between these two reflections must be accounted for by O_x and O_y parameter values somewhat different from 180° . In order that the S. F. of $\bar{1}11$ may be large O_x and O_y must be nearly equal. Then for 111 to be medium O_x and O_y must both be in the range 140° to 160° .

Parameter values for nitrogen.

Since 200 is very strong, nitrogen must cooperate with potassium and oxygen. This is possible only if N_x is in the neighborhood of 0° or 180° , which are equivalent positions. N_x in the neighborhood of 180° is chosen. The (z) parameter for nitrogen can be fixed by considering the S. F. of $\bar{1}11 S$, which may be written as $2K + 4O \cos (-x + z) \cos 75 + 2N \cos (x + z) \cos y$. This S. F. can be large only if N_x is approximately equal to N_x that is in the neighborhood of 180° . The special position of N requires that N_y be either 0° or 180° . N_y must be 0° to make the sign of the nitrogen contribution positive.

Summarizing thus far:

K	x 0°	y 0°	z 0°
O	$140^\circ - 160^\circ$	about 75°	$140^\circ - 160^\circ$
N	neighborhood 180°	0°	neighborhood 180°

With the values of the parameters fixed in these rather narrow limits, first approximation values of the parameters, to be called ideal parameters were obtained from a consideration of interatomic distances. In the range of parameter values established above, it is found that K

can have only the coordination number 6. Values of O_x and O_z within the 140° to 160° range were then chosen so as to make all of the K to O distances equal. With values $O_x = 155^\circ$ and $O_z = 140^\circ$ the K to O distances were found to be 2.8 \AA . The ideal parameters for N were determined by making the distance from N to the O to O line approximately $.5 \text{ \AA}$. This resulted in $N_x = 180^\circ$, $N_y = 165^\circ$. Finally the ideal parameters for a first approximation are:

	x	y	z
K	0	0	0
N	180°	0	165°
O	155°	75°	140°

Using these ideal parameter values structure factor calculations were made. All photographs used in the final work were obtained by rotating the crystal about the (c) axis. Hence the observations are arranged according to the value of (l). It must be remembered that the experimental " F " curves fall off more rapidly than the theoretical ones used in these calculations.

Table I.

$\sin \theta$	hkl	Intensity	Final F	$\sin \theta$	hkl	Intensity	Final F
.0879	100	W	10.6	.1633	$\bar{1}13$	S	32.5
.1423	020	M	13.1	.1757	013	M	19.8
.1672	$\bar{1}20$	M	35.0	.1849	$\bar{2}13$	W	15.4
.1758	200	M	44.7	.2244	$\bar{1}13$	W	24.0
.2261	220	VW	17.0	.2545	$\bar{3}13$	W	26.0
.2637	300	VVW	13.5	.2812	$\bar{1}33$	W—	21.0
.2846	040	VVW	27.5	.1942	$\bar{1}04$	W	27.4
.0891	011	W	17.2	.2123	$\bar{2}04$	S—	32.6
.1083	$\bar{1}11$	S	43.2	.2140	004	W	23.0
.1400	111	M	37.3	.2407	$\bar{1}24$	W	16.9
.1757	$\bar{2}11$	W	13.7	.2556	$\bar{2}24$	W	23.0
.2162	211	W	15.4	.2570	024	W—	29.3
.2201	031	W	25.5	.2606	$\bar{3}04$	VW	12.5
.2284	$\bar{1}31$	VW	15.1	.2542	$\bar{1}15$	M	21.2
.1070	002	VS	55.5	.2619	$\bar{2}15$	W—	16.9
.1178	$\bar{2}02$	S	49.0	.2769	015	W	17.5
.1645	102	M	25.2	.2946	$\bar{3}15$	W—	20.8
.1778	022	M—	24.3				
.1775	$\bar{1}22$	W	31.8				
.2161	$\bar{2}22$	VW	13.9				
.2176	122	W—	21.9				
.2393	302	VVW	2.4				

The relatively good agreement between calculated and observed intensities indicated that the ideal parameters were approximately correct. Disagreement among the planes with the higher indices indicated that the true values of the parameters are somewhat different from the ideal.

It is found that the agreement improves regularly if Ox and Oy are increased slightly. This also changes the N parameters slightly. Trial finally yielded as the best set parameters:

	x	y	z
K	0	0	0
N	180	0	175
O	160	70	150

The comparison of calculated F with observed intensities are shown in Table I.

Discussion of the Structure.

It must be pointed out at once that because of the small atomic scattering power of the nitrogen atom in NO_2 as compared to that of oxygen and potassium, the exact value of the nitrogen parameter is subject to a certain amount of uncertainty. The accuracy of all parameters is limited by the fact that the crystal is so soft only planes with low indices can reflect the X-rays. With the trial method of locating the final parameters by agreement between calculated structure factor expressions and observed relative intensities it is not possible to definitely fix the limits of uncertainty. However, reasonable maximum uncertainties in the values of the parameters are $.1 \text{ \AA}$ for the x and $.05 \text{ \AA}$ for y directions and $.2 \text{ \AA}$ for the z .

The arrangement of the atoms can be seen at once in Figure 1. The NO_2 group is angular with an angle of 132° between the N to O bonds. The O to O distance in NO_2 is parallel to the (b) axis. Potassium is surrounded by 6 oxygen atoms the coordination number 6 for potassium may very well be connected with the fact that KNO_2 is hygroscopic.

The interatomic distances are as follows:

K_0	to $O = 3.03 \text{ \AA}$	O to O in NO_2 group = 2.08 \AA
$K180_1$	to $O = 2.73 \text{ \AA}$	O to O different $NO_2 = 2.91 \text{ \AA}$
$K180_2$	to $O = 2.71 \text{ \AA}$	N to $O = 1.14 \text{ \AA}$
Average K to $O = 2.82 \text{ \AA}$		

The average K to O distance of 2.82 \AA is quite normal. The O to O distance of 2.08 \AA within the NO_2 group may be a little smaller than

might be expected¹⁾, but the value is reliable on the basis of intensity agreement, for if this distance is increased the calculated intensity of 020 M becomes altogether too small. Since the relatively short (b) axis,

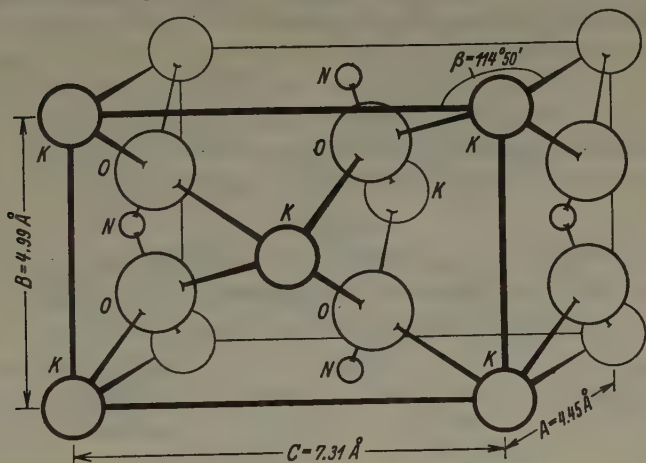


Fig. 1. KNO_2 Unit Cell.

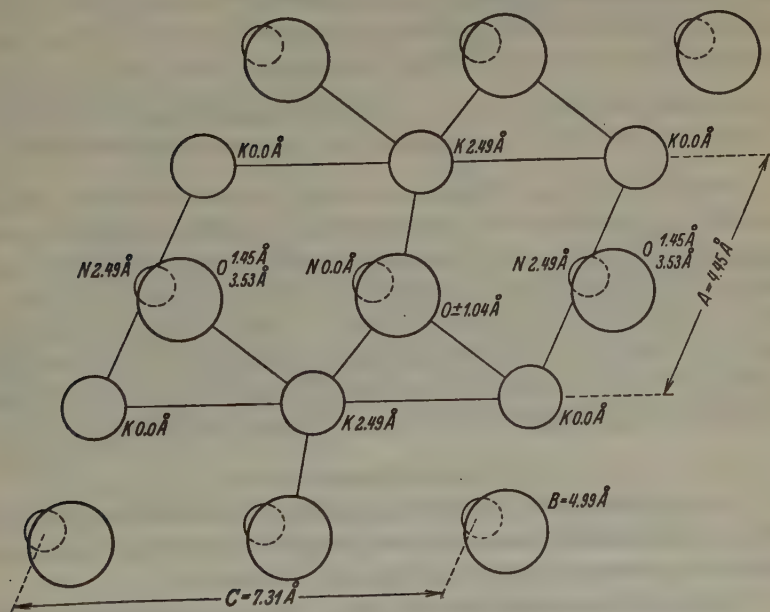


Fig. 2. KNO_2 Projection on (b) face. Numbers indicate height of the atoms in the unit cell.

1) Pauling and Huggins, *Z. Kristallogr.* 87 (1934) 205.

4.99 Å, is the direction of the O to O line in the NO_2 group it is possible that the mutual repulsion of the oxygen atoms in successive unit cells may be the cause of the small distance. Figure 1 shows the general arrangement of the atoms in the unit cell.

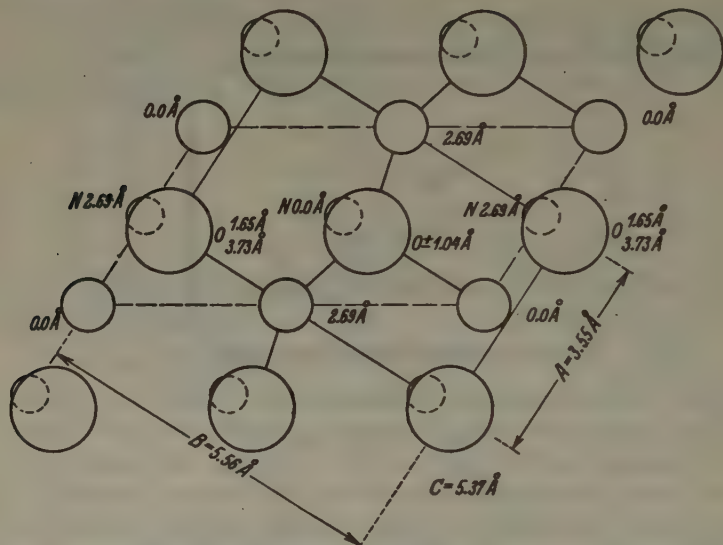


Fig. 3. NaNO_2 Projection on (c) face. Numbers indicate height of the atoms in the unit cell. Sodium is represented by the intermediate sized circles.

Because of the large difference between the Na to O distance (2.48 Å) in NaNO_2 and the K to O distance (2.82 Å) in KNO_2 no similarity was expected between the two structures. However, when the (b) face projection of KNO_2 was drawn (Figure 2) a striking similarity to the (c) face projection of NaNO_2 (Figure 3) was at once evident. As this projection of NaNO_2 has not been published previously it is included here in Figure 3 for purposes of comparison. From there two diagrams it may be concluded that the KNO_2 is a distorted NaNO_2 type structure.

Optical Properties.

As it is practically impossible to obtain the optical properties of KNO_2 by direct measurement it is worth while to draw certain conclusions relative to the optical properties from the structure.

Following the method used by W. L. Bragg¹⁾ in his consideration of the refractive indices of calcite and aragonite it is possible to draw conclusions relative to the indices of refraction from a knowledge of the

1) Bragg, W. L., Proc. Roy. Soc. London (A) 105 (1924) 370; 106 (1924) 346.

structure by considering the induced electric moments and the resulting polarization. The NO_2 group has a distinct difference in polarization in different directions. This should result in a high birefringence for KNO_2 . The direction of the O to O line in the NO_2 group is the direction of maximum polarization, which corresponds to the direction of maximum index of refraction. In KNO_2 the O to O line in the NO_2 is parallel to the (b) axis, which then makes the vibration direction of γ parallel to the (b) axis. The vibration direction of α is perpendicular to the plane of the NO_2 group, that is nearly perpendicular to the plane (10 $\bar{1}$).

Summary.

The complete structure of KNO_2 has been determined on the basis of the agreement between calculated structure factor expressions and observed intensities of reflections as obtained by means of oscillation photographs.

The KNO_2 unit cell contains 2 molecules and is face centered monoclinic with dimensions:

$$a = 4.45 \text{ \AA} \quad b = 4.99 \text{ \AA} \quad c = 7.31 \text{ \AA} \quad \beta = 114^\circ 50'.$$

The space group is C_2^3 . The parameter values were determined by first limiting them to definite ranges by making use of intensity data from the ($h00$), ($0k0$), and ($00l$) spectra, and finally fixed by trial calculations. The final parameters in degrees are:

	x	y	z
K	0	0	0
N	180	0	175
O	160	75	150

K is surrounded by 6 oxygen atoms at an average distance of 2.82 \AA . The NO_2 group is angular with an angle of 132° between the N to O bonds. The distance from N to O is 1.14 \AA and from O to O in NO_2 2.08 \AA . The small O to O distance in NO_2 is accounted for on the basis of repulsion between successive NO_2 groups. The structure may be considered a distorted $NaNO_2$ type structure.

From the structure it is concluded that the crystal has a large birefringence, and that the vibration direction of γ is parallel to the (b) axis and the vibration direction of α is nearly perpendicular to the plane (10 $\bar{1}$).

The writer wishes to express his best thanks to Dr. W. H. Zachariasen for his kind advice throughout the investigation and to Dean H. G. Gale for having made available research facilities for this work at Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago.

Received 8 June 1936.

of the construction are given in Fig. 3 which is lettered to correspond to Fig. 2, with subscripts to designate construction units. In the following description all references not otherwise designated are to Figs. 2 and 3.

The plane of projection is a wooden disk $XX'Y'LX'Y$, 18 inches (approx. 45 cm) in diameter and $\frac{3}{4}$ inch (approx. 19 mm) thick. This is pivoted at its center T so that it can be rotated at will. Two reference lines, XTX' and YTY' , at right angles to each other, are marked on the top face of this disk.

The sphere of reference is represented by a brass arc EF whose center is at O and whose radius is equal to the radius of the sphere of reference. If the arc EF were placed in a vertical plane and were extended it would pass through the point D since it is an arc of a great circle. The slot in F_1 is of rectangular cross-section and is curved to the same radius as that of the arc E_3 . The cover F_2 is sweated on to F_1 , thus completing the rectangular outline of the slot. The arc E_3 is of rectangular cross-section like the slot in F_1 . By sliding the arc E_3 in the slot and then clamping it with the set-screw, the end E_1 can be placed at any desired position on the arc of the great circle represented by EF . By means of the parts H_1 , H_3 , H_4 , and JCJ' , the support F is fastened to the arm B . B , in turn, can be clamped at any desired angle to the horizontal by the screw A_1 , A_2 , A_3 . Since the axis of rotation of A_5 is at the same height above the table as the point O , it follows that a motion of the arm B really moves the arc EF about the point O always keeping EF on the great circle EFD , ($UERVWN'$ of Fig. 1). The shaft F_1 can rotate about the shaft H_4 , thus permitting the end E_1 to describe the arc of a small circle, (ENN' of Fig. 1), on the surface of the sphere of reference.

The line of sight is represented by the pencil, S , which slides smoothly in a brass tube which reaches from D through the pivot of E_1 . The axis of the screw, E_2 , if extended would go through the axis of the pivot of E_1 . Since E_1 can rotate on E_2 , we have the equivalent of a universal joint at the

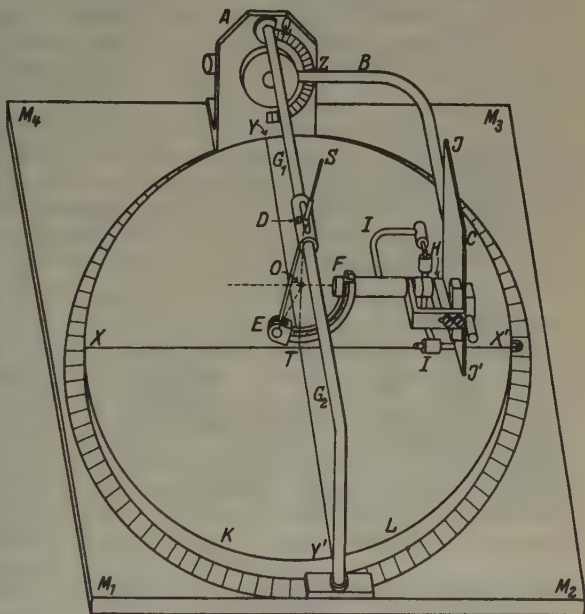


Fig. 2. The stereographic projection machine.

pivot of E_1 . Obviously we must have a second universal joint at D . The details of this joint are shown in D_1 , D_2 , and D_3 .

It remains to be described how the correct settings of the projection machine can be obtained directly from a diffraction pattern. Let us assume that our specimen is a sheet of rolled metal. It is imagined to be at the point O of Fig. 2. The X-ray beam passes through the specimen at O along the axis of the shaft F . The photographic film is imagined to be in the plane of the brass plate JCJ' . The point on JCJ' which would be cut by the extended axis of the shaft F is, therefore, the position of the central, (undiffracted), spot on the film.

Since the rolling-direction, the transverse direction, and the normal to the sheet are all mutually perpendicular, they serve as axes of reference for the sheet.

We may therefore set the rolled sheet in the X-ray diffraction apparatus with any pre-determined angular relation to the X-ray beam by first placing one of the three axes, (say the normal), at the desired angle to the X-ray beam, and then rotating the sheet about this axis until the other two axes come to the desired settings. This procedure is followed, in imagination, in setting the projection machine. The specimen at O must be imagined to be attached in some way to the wooden disk $XKLX'$ in such a way that it must rotate with

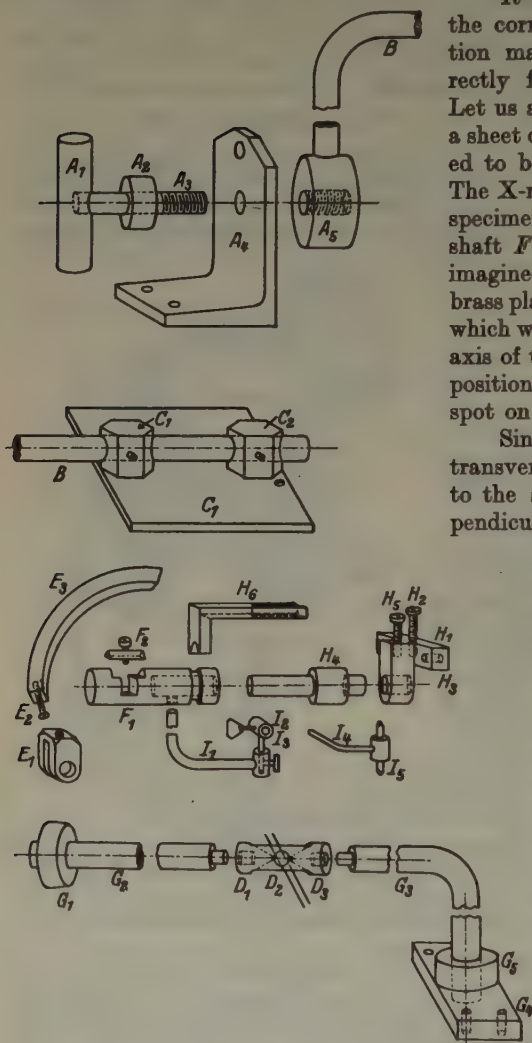


Fig. 3. Details of construction of the stereographic machine.

the disk. Let the line XTX' on the wooden disk be parallel to the rolling direction in the specimen and let the line YTY' be parallel to the transverse, (i. e. "across rolling") direction. Then the imaginary line TOD will represent the normal to the surface of the specimen. Instead of

setting the normal to the specimen at some desired angle to a fixed X-ray beam as in the actual experiment, it is easier in the case of the projection machine to set the X-ray beam, (represented by OF), at the desired angle with reference to a fixed normal to the surface of the specimen, (represented by TOD). This is done by means of the arm B with the aid of the angular scale Z . The effect of making an angular setting of the specimen about the normal to its own surface, is obtained by rotating the wooden disk $KKY'LY'Y$ about the pivot at T .

The operation of the machine can be well understood in terms of a detailed description of the technique of making a pole-figure with it. Such a description follows, using the terminology required for the case of a beam of X-rays "reflected" from the surface of a rolled metal sheet and a stereographic projection in the rolling-transverse plane.

(1) Attach a sheet of drawing paper to the wooden disk $KKLY'$ and mark on it the two directions XYX' and YTY' . Set the arm B so that the shaft F is horizontal. Then turn the shaft F about on its axis until the plane of the arc EF is horizontal. This is the equivalent in Fig. 1 of putting the point E on the equator of the sphere of reference. Let the sliding pencil SOE project far enough from E to touch the paper, and give the paper covered disk one complete turn about the pivot T . This causes the pencil to map out on the paper the outside reference circle of the stereographic projection.

(2) On the brass plate JCJ' mount a positive print of one of the monochromatic pin-hole diffraction patterns from the given specimen of rolled metal. The central spot of the print must be made to lie on the extended axis of the shaft F , for it is the photographic record of the undeviated X-ray beam. The positive print must be oriented on the brass plate JCJ' so that it has the same relation to the imaginary specimen at O that the original negative had to the actual specimen. If desired, this adjustment may be made by tentatively setting the pointer II on the positive print at the extreme limits of the shadow of the specimen and making sure that the pencil, if slid down to the paper, would mark out positions equally spaced from the center T . Actually it is found sufficient to make sure that the shadow of the specimen on the positive print is horizontal.

(3) Lift up the sliding pencil SOE so that it is free from the paper, and place the arc EF in a vertical plane. Then loosen the thumbscrew on F_2 and set the arc EF so that the pencil SOE makes the Bragg angle θ with the vertical. This adjustment is made with the aid of an angle-scale mounted on the arc EF . It takes care of the angle between the X-ray beam and the diffracting planes whose poles are to be plotted but does not take care of the angle between these planes and the surface of the sheet. This last is taken care of as an end result of the next adjustment.

(4) Using the angle-scale, Z , raise or lower the arm B from the horizontal so as to give the correct angle between the beam of X-rays, (represented by OF), and the surface of the rolled sheet, (which is imagined to be horizontal).

(5) Using the angle-scale marked on the mounting board $M_1 M_2 M_3 M_4$, set the wooden disk, (and therefore the specimen which is imagined to be mounted above it at O), so that the lines XTX' and YTY' have the same

angular relationships to the line OF that the rolling and transverse directions in the actual specimen had to the X-ray beam.

(6) By means of the adjustable parts I_1 , I_2 , I_3 , I_4 , and I_5 , set the pointer II of the shaft F to the correct radius for the ring of diffraction spots for which step (3) was made. When the plane of the arc EF is vertical, then a line joining the tip of the pointer with the central spot on the positive print must be strictly vertical.

(7) Lift the sliding pencil, SOE , from the paper; swing the shaft F about its axis until the pointer tip I coincides with one end of the diffraction spot at the end of the diffraction ring. Push the pencil against the paper and swing the shaft F about its axis until the pointer tip coincides with the other end of the diffraction spot. This causes the sliding pencil to mark out on the paper the stereographic projection corresponding to the range of orientation of the diffracting planes which produced the diffraction spot.

(8) Repeat step (7) for each spot up to the other end of the diffraction ring. The eight steps so far should take a total of about five minutes.

(9) Remove the positive print; substitute some other positive print of a diffraction pattern of the same specimen with some other direction of incidence of X-rays on the rolled sheet; repeat steps (2) to (8) inclusive. Continue to make projections from positive prints until the information charted is sufficient to make it possible to draw a complete pole-figure.

The writer has found it convenient at times to plot pole-figures in terms of the angular spread between points of calibrated intensity, (say, half the maximum), at each end of each spot on the diffraction ring. In such cases he has measured the calibrated negative on a protractor over a viewing box and has then used a protractor instead of a positive print on the brass plate JCJ' . Such a procedure, followed out systematically for various calibrated intensities, (say, one half, one third, one quarter, etc.), gives a whole set of pole-figures nested together in such a way as to suggest the lines on a contour map.

When the plane of projection is taken as some other than that of the rolling-transverse plane, the procedure is similar to that outlined above but differs in certain of the details. This can be illustrated by assuming that the plane of projection is parallel to the normal-transverse direction. Let the line XYX' be parallel to the transverse direction and let YTY' be parallel to the normal to the specimen. This places the rolling direction along the line TOD of Fig. 2. The positive print must now be mounted on JCJ' so that the shadow of the specimen is vertical.

The angular settings of the wooden disk and of the bar B no longer have the simple interpretations that they had in our discussion of projections in the rolling-transverse plane. These settings may be interpreted as follows for the case of the projection on the transverse-normal plane. (The changes required for projection on the rolling-normal plane will be obvious).

In setting up a specimen in an X-ray diffraction equipment it is most convenient first to set the plane of the rolled sheet at some pre-determined angle to the X-ray beam, and then to rotate the specimen about its own normal until the transverse and the rolling directions have the desired angular relation to the direction of the X-ray beam. This involves the measurement

of two angles which we shall call α and β . α is the angle between the X-ray beam and its projection on the surface of the specimen, — i. e., it is the angle between the X-ray beam and the plane of the specimen. β is the angle between the transverse direction and the projection of the X-ray beam on the surface of the specimen. It is evident from Fig. 2 that these two angles used in the actual experiment can be correlated easily with two angles in the projection machine, namely,—

$\bar{\alpha}$, which is the angle between the transverse direction and the horizontal component of the X-ray beam, i. e., the projection of α on the plane of the wooden disk. It represents the angular setting of the wooden disk;

$\bar{\beta}$, which is the angle between the X-ray beam and the plane of the wooden disk. It represents the angular setting of the bar B on the scale Z .

These angles may be correlated by means of the following equations,—

$$\begin{aligned}\sin \bar{\beta} &= \cos \alpha \sin \beta \\ \cos \bar{\alpha} &= \cos \alpha \cos \beta / \cos \bar{\beta}.\end{aligned}$$

In deriving these equations, the zero of the angle scale on $M_1 M_2 M_3 M_4$ is taken to be opposite the point X' of Fig. 2, i. e., directly opposite the central spot corresponding to the undeviated beam on the positive print mounted on JCJ' . The scale Z is taken to read zero when the arm B is horizontal. By the use of these two equations the projection machine can be set at once to duplicate exactly the conditions of the actual X-ray experiment.

Acknowledgments.

The writer wishes to express his thanks to Professor Wheeler P. Davey for his many helpful suggestions and criticisms. This machine was developed in connection with work on the preferred orientation of crystals in rolled sheets of pure *Fe-Ni* alloys. It is, therefore, an indirect result of the timely aid given by the Grants-in-Aid Committee of the National Research Council at the beginning of the *Fe-Ni* work. It is a pleasure to the writer to express his appreciation of this aid without which it would have been very difficult to have carried on the first part of this work.

State College, Pennsylvania, April 29, 1936.

Received May 20, 1936.

Bücherbesprechungen.

M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Eine kritische Zusammenfassung. Berlin Verlag J. Springer 1936. XV und 1110 Seiten mit 456 Textabbildungen. Preis geb. RM 87.—.

Was heute über die Legierungen elementarer Zweistoffsysteme bekannt ist, wurde in diesem Werke in übersichtlicher Weise zusammengestellt. Die Zustandsdiagramme sind gegeben, die Punkte, auf die sich die Interpretation stützt, eingetragen, so daß jederzeit ersichtlich ist, von was für experimentellen Daten ausgegangen wurde. Am Schlusse der kritischen Ausführungen über jedes Zweistoffsystem findet sich ein Literaturverzeichnis.

Die Kenntnis der Phasenlehre wird vorausgesetzt, eine nähere Beschreibung der Diagramme also mit Recht unterlassen. Metallkunde läßt sich heute ohne Kristallstrukturlehre nicht mehr betreiben. Es ist daher selbstverständlich, daß die verschiedenen Kristallarten kurz strukturell zu charakterisieren sind. Das geschieht, allerdings nur in sehr knapper Form, woraus geschlossen werden muß, daß der Autor ebenso wie er die Phasenlehre voraussetzt, auch die Kenntnis der Strukturtypen der Elemente und der zwischenmetallischen Verbindungen voraussetzt. In einem Sammelwerk dieser Art darf dies durchaus geschehen, ja es ist erfreulich, daß man heute schon ohne Beeinträchtigung für das Verständnis dies zu tun wagt.

Kristallographen und Mineralogen bieten gerade die metallischen Zweistoffsysteme schöne Beispiele dar, die sich in Strukturlehre, Kristallchemie, Eruptivgesteinskunde verwerten lassen. Diese kritische Zusammenfassung ersetzt ihm die mühsame Arbeit des Nachschlagens. Es ist zu hoffen, daß von Zeit zu Zeit dazu Ergänzungshefte erscheinen, damit gerade der Fernstehende immer mit Sicherheit die neuesten Ergebnisse verwerten kann. — Das Buch ist G. Tammann gewidmet, dem Altmeister der physikalisch-chemischen Metallkunde.
P. Niggli.

W. Petersen, Schwimmaufbereitung. Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von Dr. Raphael Ed. Liesegang. Bd. XXXVI. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. XII und 337 Seiten mit 93 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. Brosch. RM 48.—.

Zweifelloos ein Buch, das einem großen Bedürfnis entgegenkommt. Die Schwimmaufbereitung der Erze und Mineralien ist heute nicht nur für die Technik der Erzaufbereitung wichtig, sie läßt sich im wissenschaftlichen Laboratorium oft mit Vorteil zur Trennung von Mineralien anwenden. Die eingehende Zusammenstellung der bereits erprobten Schwimmmittel für verschiedene Stoffe ist daher sehr wertvoll. Das Werk enthält außerdem Kapitel über die Schwimmgeräte und die Theorie der Schwimmaufbereitung. Die Theorie ist noch nicht in allen Teilen so abgeklärt, daß sie überzeugt und das Sonderverhalten quantitativ verständlich macht. Doch läßt sich das von diesem jungen Wissenszweige auch nicht erwarten. Das Literaturverzeichnis ist sehr umfangreich; es führt mitten in die Spezialfragegebiete

hinein. Was im Vorwort steht, es handle sich um ein Interessengebiet für die verschiedensten Zweige der angewandten Wissenschaften, gilt nicht nur für das behandelte Thema, sondern auch für das Buch als solches.

P. Niggli.

M. C. Neuburger, *Die Allotropie der chemischen Elemente und die Ergebnisse der Röntgenographie*. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Dr. R. Pummerer, Erlangen. Neue Folge, Heft 30, 1936. Verlag von F. Enke, Stuttgart. 106 Seiten. Brosch. RM 9.30.

Wer sich rasch über die verschiedenen Modifikationen der chemischen Elemente und die Struktur dieser Elemente orientieren will, wird auf diese Zusammenstellung zurückgreifen. Abhängigkeiten der Eigenschaften von der Temperatur sind öfters graphisch veranschaulicht. Die Angaben beziehen sich auf möglichst reines Material. — Die Röntgenographie hat unsere Kenntnis über die Allotropie der Elemente in den letzten Jahren stark vermehrt, so daß auch das dem Vortrag beigegebene Literaturverzeichnis erwünscht ist.

P. Niggli.

M. v. Laue und R. v. Mises, *Stereoskopbilder von Kristallgittern Bd. II*. 56 S. Text von G. Menzer und 24 Stereoskoptafeln von E. Rehbock-Verständig. Berlin: Jul. Springer 1936. Preis geb. RM 18.—.

Der zweite Band dieser Sammlung ist nach den gleichen Grundsätzen ausgeführt, wie der erste (vergl. dessen Besprechung ds. Zs. 65 (1927) 508). Zur Darstellung sind gelangt: *As*, *Se*, *C*, (Graphit), β -*W*, *NiAs*, *Hg₂S₂*, *PbO*, *FeS₂*, *CO₂*, *TiO₂*, (Rutil und Anatas), *MoS₂*, β -Quarz, β -Cristobalit, *SnJ₄*, *Hg₂Cl₂*, *KHF₂*, *CaCO₃*, (Kalkspat und Aragonit), *Pb(NO₃)₂*, Spinell, *K₂PtCl₄* und *K₂PtCl₆*. Die aus der Kombination von rechnerischen und zeichnerischen Verfahren gewonnenen Bilder sind übersichtlich und von ausgezeichnetster stereoskopischer Wirkung. Gegenüber der ersten Serie ist diesmal in allen Bildern von der Hebung der plastischen Wirkung durch Glanzpunkte auf den Kugeln Gebrauch gemacht worden. Wie verwöhnt das Auge durch die Güte der Zeichnungen wird, erkennt man an einigen Unregelmäßigkeiten, die durch Verschiebungen von Glanzpunkten oder von Einstichstellen von Verbindungsstrichen entstanden ist: so sind auf Tafel 23 die obere Mittelgruppe *PtCl₄* nicht ganz eben, auf Tafel 13 scheint das *Si* im Tetraeder vorn mitte nicht zentrisch, sondern außerhalb des Tetraeders zu schweben, auf Tafel 9 erscheinen die *CO₂*-Gruppen links unten geknickt, statt gerade. In Tafel 10, Rutil, fehlt auf dem linken Bild ein Verbindungsstrich in der Mitte oben und eine volle plastische Wirkung tritt an dieser Stelle erst ein, wenn man ihn — nur mit Bleistift — ergänzt hat.

Diese kleinen Schönheitsfehler zeigen dem Beschauer erst, welch ungeheure Ansprüche an Genauigkeit das Auge stellt. Sie können dem allgemeinen Vergnügen des Beschauens keinen Abbruch tun.

Der Text von G. Menzer beschränkt sich auf eine kurze geometrische Schilderung der Strukturen. Gelegentlich ließe sich hier vielleicht ein Stichwort zur Kennzeichnung der physikalischen Besonderheiten einfügen — freilich ist die Kürze der Bemerkungen in ihrer jetzigen Beschränkung auch zu loben.

Ewald, Stuttgart.

Strukturbericht: Titelsammlung.

(1. Juli 1936 bis 31. August 1936.)

Bearbeitet von P. Niggli und W. Nowacki
unter Mitwirkung von

J. D. Bernal (Cambridge), J. Garrido (Madrid), C. Gottfried (Berlin),
T. Ito (Tokyo) und G. R. Levi (Mailand).

I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

D. Balarew, 1. Der Bau der Realkristallsysteme. 2. Die Ursachen der Unhomogenität eines festen Systems. 3. Die theoretische Ableitung des Gleichgewichts zwischen dem Kristall und seiner Umgebung. Jb. Univ. Sofia. Phys.-Math. Fak. **32** (1935/36) H. 2. Chemie. — *Allg. Abh.*

C. S. Barret and M. Gensamer, Stress analysis by X-ray diffraction. Physics **7** (1936) 1—8, 6 Fig. — *Bestimmung der Hauptspannungen in der Oberfläche eines Probestückes.*

J. D. Bernal, D. M. Crowfoot, R. C. Evans, and A. F. Wells, Crystallography 1934—1935. Ann. Rep. Progr. Chem. **32** (1936) 181—242. — *Fortschrittsbericht über Kristallphysik, Eigenschaften der Realkristalle, Technik der Strukturanalyse, Kristallchemie, Molekulgitter, Flüssigkeiten.*

L. Bieberbach, Aufzählung der endlichen Drehgruppen des dreidimensionalen Euklidischen Raumes. Deutsche Math. **1** (1936) 145—148. — *Beweis der endlichen Anzahl der endlichen Drehgruppen.*

H.-H. Biermann, Die Massenschwächungskoeffizienten monochromatischer Röntgenstrahlen für Cellophan, Al, Se, Ag, Cd, Sn, Sb und Te bis 10 ÅE. Ann. Physik [5] **26** (1936) 740—760, 6 Fig.

L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski and E. Wigner, Theory of Brillouin zones and symmetry properties of wave functions in crystals. Physic. Rev. **50** (1936) 58—67, 4 Fig. — *Theor. Abh.*

W. G. Burgers, Praktische Anwendung der röntgenographischen Materialuntersuchung IV. Philips' Techn. Rundschau **1** (1936) 158—159, 5 Fig. — *Pulveraufnahmen zur Identifikation von Gemischanteilen.*

P. P. Ewald and H. Hönl, Die Röntgeninterferenzen an Diamant als wellenmechanisches Problem. Teil II: Untersuchung linearer Atomketten. Ann. Physik [5] **26** (1936) 673—696. — *Theor. Abh.*

G. I. Finch and S. Fordham, The effect of crystal size on lattice-dimensions. Proc. Physic. Soc. **48** (1936) 85 to 94, 4 Fig. — *Elektronenbeugungsaufnahmen von Alkalihalogeniden. Abhängigkeit der Gitterkonstante von Kristallgröße.*

J. Frenkel, Zur Theorie der beweglichen Löcher und Zwischengitteratome in Kristallen. Acta physicochim. U.R.S.S. **4** (1936) 567—574. — *Weiterentwicklung der Verallgemeinerung der Löchertheorie von Schottky.*

J. D. Hanawalt and H. W. Rinn, Identification of crystalline materials. Classification and use of X-ray diffraction patterns. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8** (1936) 244—247, 4 Fig. — *Allg. Überblick.*

□ C. Hermann, O. Lohrmann und H. Philipp, Strukturbericht Band II, 1928—1932, Heft 2 (Z. Kristallogr. [A], Ergänzungsband II). 1936. — *Ende der Beschreibung anorganischer Typen, Anfang der Referate.*

V. Hicks, What X-ray can do for industry. *Physics* 7 (1936) 79—84, 4 Fig. — *Allg. Überblick.*

□ E. H. Kraus, W. F. Hunt, and L. St. Ramsdell, Mineralogy: an introduction to the study of minerals and crystals. Third edition. Med. 8 vo. Pp. ix + 638. New York and London: McGraw-Hill Book Co., Inc. 1936. 30s.

□ K. Lonsdale (nee Yardley), Structure factor tables, simplified structure factor and electron density formulae for the 230 space-groups of mathematical crystallography. G. Bell & Sons, Ltd., London. 1936. Price 40/-net. — *Erweiterung der „Int. Tab.“*

J. W. Marvin, The aggregation of orthic tetrakaidehedra. *Science*, New York. N.S. 83 (1936) 188. — *Bedeutung des Kubooktaeders für die Raumteilung bei tierischen und pflanzlichen Geweben.*

Ch. Mauguin, Sur la théorie de la réflexion des rayons X par les cristaux. *J. Physique Radium* [7] 7 (1936) 233 à 242, 6 Fig. — *Theor. Abh.*

Ch. Mauguin, Sur la théorie de la réflexion des rayons X par les cristaux. *Bull. Soc. Franc. Physique No. 389* (1936) 88—90. — *Theor. Abh.*

Ch. Mauguin, Sur la théorie de la réflexion des rayons X par les cristaux. [C. R. Acad. Sci.] *Rev. sci.* 74 (1936) 510. — *Kurze Mitt.*

G. Pólya, Tabelle der Isomerenzahlen für die einfacheren Derivate einiger zyklischer Stammkörper. *Helv. Chim. Acta* 19 (1936) 22—24. — *Theor. Abh.*

H. H. Roseberry and J. A. Bearden, Effects of chemical composition on X-ray lines. *Physic. Rev.* [2] 50 (1936) 204—208, 2 Fig. — *Spektr. Untersuchung.*

W. E. Schmid, Röntgenographische Bestimmung elastischer Spannungen. *Arch. techn. Mess.* 5 (1936) T 57. 2 S. — *Übersicht.*

R. C. Spencer, Properties of Prins' formula for the diffraction of X-rays by a perfect crystal. *Physic. Rev.* [2] 49 (1936) 419 [Amer. Phys. Soc.]. — *Krist.-phys. Abh.*

Weng Wen-Po, On the atomic forces of solid states. *Philos. Mag.* [7] 22 (1936) 49—68. — *Theor. Abh. über atomare Bewegungen.*

R. C. Woods, X-rays and atoms, an industrial review. *Metals and Alloys* 7 (1936) 181—184, 10 Fig. — *Allg. Überblick.*

C. Zener and S. Bilinsky, Theory of the effect of temperature on the reflection of X-rays by crystals. III. High temperatures. Allotropic crystals. *Physic. Rev.* [2] 50 (1936) 104—104, 2 Fig. — *Theor. Abh.*

2. Flüssigkeiten.

J. A. Prins, Structuur-Onderzoek van Vloeistoffen met Röntgen- en Electronenstralen. *Nederl. Tijdschr. Natuurkunde* 3 (1936) 47—50, 2 Fig. — *Allg. Abh.*

3. Apparate und Methodik.

A. Bouwers, Röntgenapparaten. *De Ingenieur* 51 (1936) Nr. 12, E. 27—30. — *Beschreibung moderner Röntgenröhren und -anlagen.*

H. Chantraine, Die heutige Drehstrommaschine ist verbesserungsbedürftig. *Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr.* 53 (1936) 585—592, 2 Fig. — *Aufnahmen mit hochspannungs isolierten Kathodenstrahloszillographen ergeben, daß heutige Drehstrommaschinen keine Gleichspannung liefern, Spannungsschwankungen 30—60%.*

M. U. Cohen, The elimination of systematic errors in powder photographs. *Z. Kristallogr.* 94 (1936) 288—298, 6 Fig. — *Rechner. Abh.*

M. U. Cohen, The calculation of precise lattice constants from X-ray powder photographs. *Z. Kristallogr.* **94** (1936) 306—310.

G. W. Dawydow, Eine Verdoppelung der Abbildungen bei der Röntgendurchstrahlung von Metallen. *J. techn. Physik* [russ.: *Shurnal technitscheskoi Fiziki*] **6** (1936) 257—262.

G. Failla, Some physical characteristics of 400 kV roentgenrays. *Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr.* **53** (1936) 596 bis 601, 4 Fig. — *Absorptionsversuche mit Röntgenstrahlen von 400 Kv und Vergleich mit den entsprechenden Daten bei Röhren mit 200 Kv.*

J. E. de Langhe, Über die Beziehung zwischen Exposition und Schwärzung bei Belichtung mit Röntgenstrahlen II. *Z. wiss. Photogr.* **35** (1936) 171—174. — *Theor. Abh.*

V. Linnitzki and V. Gorski, New types of powerful electron X-ray tubes with rotating anticathode. *Techn. Phys. U.S.S.R.* **3** (1936) 220—222, 2 Fig. — *Apparatbeschreibung.*

□ L. G. H. Sarsfield, Electrical engineering in radiology. Instruments Publishing Company, Pittsburgh, 1936. Cloth, $5\frac{1}{2} \times 8\frac{3}{4}$ inches, 276 pages. Price \$ 6.00 postpaid. — *Elektrotechnische Teile von Röntgenanlagen behandelt.*

R. C. Woods, Radium inspection of metal structures. *Iron Age* **138** (1936) 49—52, 8 Fig. — *Anwendung auf Werkstoffprüfung; Vergleich mit röntgenographischer Methode.*

4. Elektronenbeugung.

□ R. Beeching, Electron diffraction. Pp. 107 + viii. [Methuen's Monographs on Physical Subjects.] Methuen & Company, London, 1936.

W. G. Burgers, Electron-diffraction photograph of a random arrangement of "cross-grating crystallites". *Z. Kristallogr.* **94** (1936) 301—305, 3 Fig. — *Netzebenenperioden* von Ni-Fe.*

M. v. Laue, Kikuchi-Enveloppen. *Physik. Z.* **37** (1936) 544—547. — *Theor. Abh.*

II. Spezieller Teil.

1. Elemente. Legierungen.

G. Brauer und W. Haucke, Kristallstruktur der intermetallischen Phasen *MgAu* und *MgHg* (19. Mitteilung über Metalle und Legierungen). *Z. physik. Chem. [B]* **83** (1936) 304—310, 2 Fig. — *Gitterkonstanten von MgAu und MgHg.*

G. W. Brindley, Asymmetry in metallic zinc and cadmium. *Nature, London* **138** (1936) 290—291. — *Entgegnung auf die Replik von K. Herrmann (Asymmetrien).*

W. G. Burgers and F. M. Jacobs, Crystal structure of β -titanium. *Z. Kristallogr.* **94** (1936) 299—300. — *Gitterkonstante, kub. innenzent. Struktur.*

W. Cochrane, Kikuchi lines from etched copper crystal. *Nature, London* **138** (1936) 202—203, 1 Fig. — *Kurze Mitt.*

H. B. Dorgelo en P. A. Neeteson, Röntgenografisch onderzoek van het vermoeidheidsverschijnsel bij metalen. *Ingenieur Haag (Electrotechniek)* **51** (1936) 21—25. — *Gefügeänderung bei durch Wechselbelastung ermüdetem Metall.*

G. I. Finch and A. G. Quarell, The Beilby layer. *Nature, London* **137** (1936) 516—519. — *Aufbau von beim Polieren entstehenden Oberflächenschichten.*

W. Heike, J. Schramm und O. Vaupel, Zu dem System Nickel-Zink. *Metallwirtsch.* **15** (1936) 655—662, 9 Fig. — *Phasenuntersuchung.*

K. Herrmann, Asymmetry in metallic zinc and cadmium. *Nature, London* **138** (1936) 290. — *Replik zu einer Arbeit von G. W. Brindley (Atomvibrationen).*

W. Hofmann, Die Löslichkeit von Lithium in Magnesium. Z. Metallkde 28 (1936) 160—163, 8 Fig. — *Rückstrahlungsaufnahmen von homogenisierten Mg-Li-Legierungen.*

W. Hofmann, Faserdiagramme von Bleilegierungen. Naturwiss. 24 (1936) 507—508, 2 Fig. — *Debyeaufnahmen von frisch gepreßtem Draht einer Sb-Pb-Legierung (Faserdiagramm); nach 12 Tagen Rekristallisationstextur.*

W. Hofmann und K. E. Volk, Röntgenographische Untersuchung der Umwandlungen in Aluminium-Silberlegierungen. Metallwirtsch. 15 (1936) 699 bis 701, 5 Fig. — *Kubisch-innenzentrierte Struktur der β -Phase; Gitterkonstante. Umwandlungen von Ag_3Al -Legierungen.*

U. Hofmann und D. Wilm, Über die Kristallstruktur von Kohlenstoff. Z. Elektrochem. 42 (1936) 504—522, 13 Fig. — *Gitterkonstanten, Photometerkurven von Aufnahmen an verschiedenen Graphiten, Aktivkohlen usw.; Teilchengrößenbestimmung.*

A. Ievinš und A. Straumanis, Die Gitterkonstante des reinsten Aluminiums. Z. physik. Chem. [B] 83 (1936) 265—274, 1 Fig. — *Präzisionsbestimmung.*

F. M. Jaeger, E. Rosenbohm and R. Fonteyne, The exact measurement of the specific heats of solid substances at high temperatures: Specific heats, electrical resistance and thermoelectrical behaviour of titanium in their dependence on the temperature. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55 (1936) 615—654, 16 Fig. — *Nachweis von zwei Modifikationen.*

E. R. Jette and F. Foote, X-ray study of iron-nickel alloys. Metals Technol. 3 (1936) Nr. 1, Techn. Publ. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. No. 670, 14 S., 3 Fig. — *Systemsuntersuchung.*

W. H. Keesom and K. W. Teconis, On the structure of solid chlorine. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 39

(1936) 344, 1 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung.*

F. Laves, Vergleich von Volumen- und Abstandskontraktionen in metallischen Verbindungen. Metallwirtsch. 15 (1936) 631—639, 2 Fig. — *Diskussion der Berechnung des Raumbedarfes gewisser metallischer Verbindungen nach raumchemischen Vorstellungen aus Inkrementen.*

L. Loskiewicz, G. Gouschlbauser, M. Nosowicz, Z. Hayto et B. Podczaski, Contribution à l'étude de l'influence du recuit sur la structure, la dureté Brinell (H_B), la résistance à la traction (R_T) et l'allongement (A_{10}) des tôles de laiton 67% Cu + 33% Zn laminées à froid. Rev. Métallurg. 33 (1936) 473—488, 16 Fig. — *Debyeaufnahmen.*

K. H. Meyer, Inorganic substances with rubberlike properties. Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 148—152, 3 Fig. — *Struktur elastischen Schwefels, Vorschlag für N- und P-Anordnung in $(NPCl_2)_n$.*

□ N. F. Mott and H. Jones, The theory of the properties of metals and alloys. Oxford University Press 1936. 25s. net. [International Series of Monographs on Physics.]

E. A. W. Müller und W. E. Schmid, Über die Fehlererkennbarkeit und die Aufstellung von Belichtungsschaubildern in der Materialdurchstrahlung mit Röntgenstrahlen. I. Die Fehlererkennbarkeit (FE) bei der Röntgendurchstrahlung des Eisens. Z. techn. Physik 17 (1936) 190 bis 197, 13 Fig. — *Materialprüfungsverfahren.*

G. Nehlep, W. Jost und R. Linke, „Elektrolyse“ einer festen Gold-Kupfer-Legierung. Z. Elektrochem. 42 (1936) 150—153. — *Röntgenographische Analysenmethode.*

R. Peierls, Statistical theory of superlattices with unequal concentrations of the compounds. Proc. Roy. Soc. London [A] 154 (1936) 207—222, 5 Fig. — *Theor. Abh.*

M. A. Portevin, Constitution et structure des alliages. Bull. Soc. chim. France [5] 8 (1936) 1189—1237, 31 Fig. — *Allg. Überblick.*

J. Schramm, Das System Eisen-Zink. Z. Metallkde 28 (1936) 203—207, 11 Fig. — *Röntg. Phasennachweis.*

J. Schramm und O. Vaupel, Röntgenographische Untersuchungen an dem Dreistoffsystem Ni-Cu-Zn. Metallwirtsch. 15 (1936) 723—726, 7 Fig. — *Pulveraufnahmen, Intensitäten der α -, $\beta = \beta'$ -, β_1 -, γ -, δ -, ε -, η -Phase.*

G. Tammann und H. Warrentrup, Korrosionsschutz des Eisens durch Arsen. Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936) 92—96. — *Debyeaufnahmen eines mit As überzogenen Fe-Drahtes verwendet.*

A. K. Trapesnikow, Über die Struktur von CuAl_2 . J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fiitscheskoi Chimii] 5 (1936) 1177—1185. — *Vollst. Strukturbestimmung.*

J. J. Trillat et H. Motz, Structure superficielle des métaux et des polymères organiques. J. Physique Radium [7] 7 (1936) [Bull. Soc. Franc. de Phys. No. 380 (1936) 143]. — *Allg. Bem.*

G. Valensi, Méthodes expérimentales d'étude cinétique de l'oxydation des métaux. Bull. Soc. chim. France [5] 3 (1936) 1405—1422, 8 Fig. — *Pulveraufnahmen von Ni und NiO.*

F. Wever und H. Möller, Röntgenographische Spannungsmessungen an abgeschreckten Stahlwellen. Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschung Düsseldorf 18 (1936) 27—30, 4 Fig. — *Vergleich von röntgenographischen und mechanischen Messungen.*

F. Wever und A. Rose, Beitrag zur röntgenographischen Spannungsmessung an geschweißten Bauwerken. Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschung Düsseldorf 18 (1936) 31—33, 5 Fig. — *Messungen an Doppel-T-Trägern.*

R. C. Woods, Radium inspection of metal structures. Iron Age 138 (1936) 49—52, 8 Fig. — *Anwendung auf Werk-*

stoffprüfung; Vergleich mit röntgenographischer Methode.

2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

W. Hofmann und A. Schrader, Titankarbid in grauem Gußeisen. Arch. Eisenhüttenwes. 10 (1936) 65—66, 2 Fig. — *Debyeaufnahmen.*

Ph. M. McKenna, Tantalum carbide, its relation to other hard refractory compounds. Ind. Engng. Chem. 28 (1936) 767—772, 1 Fig. — *Gitterkonstanten von TaC und CbC (NaCl-Typ). Aufnahmen von ZrB_2 , TaB_2 , CbB_2 .*

A. Stock und H. Laudenklos, Borwasserstoffe. XXIV. Mitteilung. Zur Kenntnis der Boransalze. Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936) 478—492, 1 Fig. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen von $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$, $\text{K}_2(\text{B}_4\text{H}_{10})$, Sublimat von $\text{K}_2(\text{B}_4\text{H}_{10})$: $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$, $\text{K}_2(\text{B}_6\text{H}_6)$, Sublimat von $\text{K}_2(\text{B}_6\text{H}_6)$: $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$, $\text{Na}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$, $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{H}_{10})$ subl., $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{H}_{10})$, Sublimat von $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{H}_{10})$: $\text{Na}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$, $\text{Ca}(\text{B}_2\text{H}_6)$.*

3. Oxyde. Hydroxyde.

M. C. Boswell and R. K. Iler, Nickel catalysts. I. The effect of the temperature of preparation on the crystal size and composition of nickel oxide. J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 924—928, 1 Fig. — *Röntg. Teilchengrößenbestimmung.*

W. A. Bruce and G. E. M. Jauncey, Dependence of diffuse scattering of X-rays from quartz upon the angle between the crystal axis and the plane of scattering. Physic. Rev. [2] 49 (1936) 418—419. — *Krist.-phys. Abb.*

V. Caglioti e O. d'Agostino, Ricerche sugli areogeli. I. La struttura di ossidi metallici. Gazz. chim. Ital. 66 (1936) 1—6, 2 Fig. — *Gitterkonstanten und Netzebenenperioden von Al- und Fe-Oxyden als Areogele.*

L. H. Callendar, Oxide layer on a polished surface. Nature, London 138 (1936) 291. — *Kurze Mitt.*

S. Dobinski, Oxide layer on a polished copper surface. *Nature*, London **188** (1936) 31. — *Elektronenbeugungsversuche*.

J. Garrido, Sur la déshydratation de la brucite. *C. R. Acad. Sci. Paris* **203** (1936) 94—95. — *Vergleichsaufnahmen mit nicht entwässertem Brucit*.

G. Graue und R. Köppen, Untersuchung der Oberflächenentwicklung aktiver Zinkoxyde. *Z. anorg. allg. Chem.* **228** (1936) 49—56, 4 Fig. — *Debyeaufnahmen*.

J. Hoffmann, Änderungen der Bleioxyde durch Licht und Druck. *Z. anorg. allg. Chem.* **228** (1936) 160—168, 2 Fig. — *Umwandlung von Gelblei (2)-Oxyd durch Licht in Rotblei (2)-Oxyd*.

W. Kassatochkin, W. Kotow, Structure of potassium tetroxide. *J. chem. Physics* **4** (1936) 458. — *Vollst. Strukturbestimmung; Analogie mit SrO_2 und BaO_2* .

J. A. A. Ketelaar, Kristallstructuur en colloïdchemische eigenschappen van vanadium pentoxyde. *Chem. Weekbl.* **83** (1936) 51—57, 5 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung*.

M. Kotackowska, La cellule fondamentale du quartz et de la calcédoine. *Arch. Minéral. Soc. Scs. Lettr. Varsovie* **12** (1936) 82—85, 1 Fig. — *Gitterkonstanten*.

A. Krause und S. Krzyżński, Die Struktur und katalytischen Eigenschaften kristallisierter Eisen-3-hydroxyde, die ein amorphes Röntgenbild geben. *Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde*. XXVI. *Z. anorg. allg. Chem.* **227** (1936) 417—422. — *Phasennachweis durch Röntgenstrahlen*.

S. Miyake, A study of oxide films on metal surface with cathode ray diffraction. I. *Cu* and its alloys. *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tôkyo* **29** (1936) 167 bis 178, 6 Fig. — *Aufnahmen, Netzebenenperioden von Cu_2O , CuO , CuO (Tenorit), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZnO und BeO* .

G. Natta e M. Baccaredda, Composti chimici interstiziali. Struttura del pentossido di antimonio idrato e di alcuni

antimoniati. *Gazz. chim. Ital.* **66** (1936) 308—316. — *Gitterkonstanten von $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sb_2O_5 ; vollst. Strukturbestimmung von $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$* .

G. Valensi, Méthodes expérimentales d'étude cinétique de l'oxydation des métaux. *Bull. Soc. chim. France* [5] **3** (1936) 1405—1422, 8 Fig. — *Pulveraufnahmen von Ni und NiO* .

G. Vaux, X-ray studies on psilomelane, pyrolusite, and hollandite. *Zbl. Mineral., Geol., Paläont.* [A] **1936**, 223—224. (*Mineral. Soc. London* 26.3.1936.) — *Untersuchung von Polianit und obiger Mineralien*.

H. B. Weiser and W. O. Milligan, The constitution of hydrous oxide gels and sols. *Trans. Faraday Soc.* **32** (1936) 358—377, 10 Fig. — *Debyeaufnahmen von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Gel u. -Pulver, SnO_2 -Sol, -Gel u. -Pulver, $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Gel u. -Pulver*.

R. Wilcox, An occurrence of large zircon needles in a basic pegmatite. *Amer. Mineralogist* **21** (1936) 459. — *Pulveraufnahme*.

4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

M. J. Buerger, Crystallographic data, unit cell and space group for berthierite (FeSb_2S_4). *Amer. Mineralogist* **21** (1936) 442—448. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe; Strukturvorschlag*.

5. Halogenide.

W. Feitknecht und A. Collet, Über die Konstitution der festen basischen Salze zweiwertiger Metalle. II. Basische Nickelhalogenide mit »Einfachschichtengitter« (XIV. Mitteilung über basische Salze). *Helv. chim. Acta* **19** (1936) 831—841, 1 Fig. — *Röntgendiagramme von $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{NiCl}_{0,38}(\text{OH})_{1,62}$, $\text{NiCl}_{0,68}(\text{OH})_{1,49}$, $\text{NiCu}(\text{OH})$, $\text{NiBr}_{0,5}(\text{OH})_{1,5}$* .

G. I. Finch and S. Fordham, The effect of crystal size on lattice-dimensions. *Proc. Phys. Soc.* **48** (1936) 85—94, 4 Fig. — *Elektronenbeugungsaufnahmen von Alkalihalogeniden. Abhängigkeit der Gitterkonstante von Kristallgröße*.

A. P. Komar, Theoretical and experimental Laue patterns from bent NaCl crystals. *Phys. Z. Sowjetunion* **9** (1936) 97—99, 5 Fig. — *Berechnung der Laue-diagramme und Vergleich mit Experiment.*

C. H. MacGillavry und J. M. Bijvoet, Die Kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$. *Z. Kristallogr.* **94** (1936) 249—255, 1 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung.*

K. H. Meyer, Inorganic substances with rubberlike properties. *Trans. Faraday Soc.* **32** (1936) 148—152, 3 Fig. — *Struktur elastischen Schwefels, Vorschlag für N- und P-Anordnung in $(\text{NPCl}_2)_n$.*

Silberstein, Structure du bromure double de cuivre et d'ammonium. [*C. R. Acad. Sci.*] *Rev. sci.* **74** (1936) 504—505. — *Kurze Mitt.*

G. Wagner und L. Lippert, Über polymorphe Umwandlungen bei einfachen Ionengittern. II. Versuche zur Umwandlung: $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$ -Gitter. *Z. physik. Chem. [B]* **33** (1936) 297—303. — *Gitterkonstante des $\alpha\text{-RbCl}$.*

6. Borate.

7. Karbonate.

J. W. M. DuMond, V. L. Bollman, New and unexplained effects in Laue X-ray reflection in calcite. *Physic. Rev.* **50** (1936) 97, 1 Fig. — *Spektr. Untersuchung.*

F. C. Frank, Electrical evidence on calcite imperfection. *Nature, London* **137** (1936) 656—657. — *Leere Gitterstellen (Elektrizitätsleitung).*

8. Nitrate.

9. Phosphate.

P. Brasseur, Étude des phosphates ferriques anhydres aux rayons X. *Rev. sci.* **74** (1936) 414 [*C. R. Acad. Sci. Paris*]. — *Kurze Mitt.*

G. Peyronel, Struttura del pirofosfato di uranio: UP_2O_7 . *Z. Kristallogr.* **94** (1936) 311—312. — *Gitterkonstante, selber Strukturtyp wie Pyrophosphate von Si usw.*

10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

J. Beintema, On the crystal-structure of magnesium- and nickelantimonate. *Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc.* **39** (1936) 241—252, 3 Fig. — *Lage der Mg-, Ni-, Sb-Atome bestimmt, der OH-Gruppen und H_2O -Moleküle diskutiert.*

J. Beintema, On the crystal-structure of barium antimonate. *Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc.* **39** (1936) 652—664, 5 Fig. — *Lage der Ba- und Sb-Atome bestimmt, der OH-Gruppen und H_2O -Moleküle vermutet.*

11. Chromate.

12. Molybdate. Wolframate.

O. Kraus, Untersuchungen über das Kristallgitter von Heteropolysäuren und deren Salzen. *Z. Kristallogr.* **94** (1936) 256—279. — *Raumgruppe, Gitterkonstante von $\text{ThSiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, $\text{ThSiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{BW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (nur Gitterkonstanten), $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 61\text{H}_2\text{O}$ (nur Gitterkonstanten), $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 51\text{H}_2\text{O}$.*

13. Sulfate. Sulfit. Thionate.

W. Büssem, O. Cosmann und C. Schusterius, Die Entwässerung des Gipses. *Sprechsaal* **69** (1936) 405—406, 3 Fig. — *Pulveraufnahmen von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und Anhydrit.*

F. Hammel, Sur l'analogie des sulfates monohydratés de la série magnésienne. *C. R. Acad. Sci. Paris* **202** (1936) 2147—2149. — *Gitterkonstanten.*

M. Kolaczowska, Le changement de couleur dans la barytine sous l'influence des rayons X. *Arch. Minéral. Soc. Scs. Lettr. Varsovie* **12** (1936) 186, 1 Fig. — *Blaufärbung und Entstehung einer Sekundärstrahlung.*

A. Łaszkiewicz, Über die Struktur des Syngenits. *Arch. Minéral. Soc. Scs. Lettr. Varsovie* **12** (1936) 8—11, 1 Tafel. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

H. B. Weiser, W. O. Milligan and W. C. Ekholm, The mechanism of the dehydration of calcium sulfate hemihydrate. J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1261—1265, 5 Fig. — *Debyeaufnahmen von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 (nat. und dehydr. Hemihydrat).*

14. Selenate. Tellurate.

15. Manganate. Rhenate.

16. Chlorate.

17. Bromate. Jodate.

18. Osmiate. Platinate.

19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

J. W. Gruner, The structure and chemical composition of greenalite. Amer. Mineralogist 21 (1936) 449—455. — *Netzebenenperioden; Vergleich mit Serpentinarten.*

N. B. Keevil and T. Thorvaldson, The hydration of dicalcium silicate and tricalcium silicate. Canad. J. Res. [B] 14 (1936) 20—30, 1 Fig. — *Pulveraufnahmen an hydratisiertem Dicalciumsilikat (0,3 bis 1 Mol H_2O), an rhomb. plattenförmigem und nadelähnlichem $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, natürlichem Hillebrandit und an hydratisiertem Tricalciumsilikat (1,3—1,9 Mol. Wasser).*

G. Migeon, Contribution à l'étude de la définition des sépiolites. Bull. Soc. franç. Minéral. 59 (1936) 6—134, 4 Fig. — *Pulveraufnahmen; Netzebenenperioden.*

20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden.

21. Komplexverbindungen.

H. Brasseur et A. de Rassenfosse, Étude cristallographique du platinocyanure de strontium $\text{SrPt}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Bull. Soc. R. Sci. Liège Nr. 5 (1936) 123 à 129, 1 Fig. — *Gitterkonstanten.*

22. Organische Verbindungen.

W. T. Astbury, X-ray studies of protein structure. Soc. Dyers Colourists

52 (1936) 306. — *Kurze zusammenfassende Bemerkung.*

W. H. Barnes and S. Ross, The diffraction of X-rays by the higher polyethylene glycols and by polymerized ethylene oxides. J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1129—1131, 1 Fig. — *Angabe der $\sin \theta$ -Werte von Debyeaufnahmen.*

E. Bergmann and E. Herlinger, The structure of rubrene and some remarks on the "ortho-effect". J. chem. Physics 4 (1936) 532—534, 4 Fig. — *Beziehung Struktur — chem. Formel.*

J. H. de Boer, The influence of van der Waals' forces and primary bonds on binding energy, strength and orientation, with special reference to some artificial resins. Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 10—38. — *Theor. Abh.*

P. Chatelain, Étude géométrique et optique des cristaux de para-azoxyphénétol. C. R. Acad. Sci. Paris 203 (1936) 266—268. — *Gitterkonstanten.*

A. Ch. Chibnall, St. H. Piper, and E. F. Williams, XVIII. The fatty acids of phrenosin and kersasin. Biochem. J. 30 (1936) 100—113, 2 Fig. — *Netzebenenperioden von binären Gemischen n-Fettsäuren und zwar $\text{C}_{23} + \text{C}_{25}$, $\text{C}_{25} + \text{C}_{27}$, $\text{C}_{21} + \text{C}_{23}$, $\text{C}_{23} + \text{C}_{24}$, $\text{C}_{22} + \text{C}_{23}$.*

J. W. Cook and J. Iball, Stereochemistry of fluorene. J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55 (1936) 467—468. — *Allg. Überblick.*

E. G. Cox and T. H. Goodwin, The crystalline structure of the sugars. Part III. Ascorbic acid and related compounds. J. chem. Soc. London (1936) 769—775. — *Strukturvorschlag; Gitterkonstanten und Raumgruppe von einzelnen obiger Verbindungen.*

E. G. Cox, W. Wardlaw, and K. C. Webster, The stereochemistry of quadricovalent atoms: copper and silver. J. chem. Soc. London (1936) 775—781, 1 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe von Kaliumcuprocyanid, Tetrakisithioacetamid-Kupferchlorid, Tetrakisithioacet-*

amid-Silberchlorid; Gitterkonstanten von α -Cupripiccolinat (Dihydrat); Intensitätsmessungen an Tetrakisithioacetamid-Kupferchlorid (Strukturbestimmung).

(Miss) D. M. Crowfoot, W. S. Rapsion, and R. Robinson, Experiments on the synthesis of substances related to the sterols. Part XI. The constitution of the condensation products from acetylcyclopentene or acetylcyclohexene and methoxytetralone. J. chem. Soc. London (1936) 757—759. — Gitterkonstanten, Raumgruppe.

E. D. Hughes, C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre, The spatial configuration of fluorene and its derivatives. J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55 (1936) 545 to 546. — Replik zur Arbeit von J. W. Cook and J. Iball.

M. S. Joglekar, Röntgenstrahlstreuung und das Polarisationsfeld in Di-, Tetra- und Dekahydronaphthalin. Z. Physik 101 (1936) 398—404, 4 Fig. — Röntgenstreuendiagramme von gepulvertem Naphthalin, Dihydronaphthalin, Tetrahydronaphthalin und Dekahydronaphthalin.

J. R. Katz, X-ray spectrography of polymers and in particular those having a rubber-like extensibility. Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 77—94, 7 Fig. — Gitterkonstanten.

M. Kolaczowska et T. Urbański, Étude röntgenographique des nitrates d'amidon. C. R. Séances Soc. Sci. Lettres Varsovie, Cl. III 28 (1935) 45—47, 4 Fig. — Vergleichsaufnahmen mit Stärkemehl von Kartoffeln und lösl. Stärke.

D. Krüger, W. Büssem und E. Tschirch, Zur Kenntnis des Cuprorhodanids. Die Bildung gefärbter Cuprorhodanid-Niederschläge. Ber. dtsch. chem. Ges. 69 (1936) 1601—1610, 2 Fig. — Pulveraufnahmen von Cuprojodid, Cupri- und Cuprorhodanid.

R. J. W. Le Fèvre, Spatial configuration of fluorene and its derivatives. J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55 (1936) 581. — Erratum.

F. G. Mann and D. Purdie, The constitution of complex metallic salts. Part IV. The constitution of certain bridged dipalladium derivatives. A novel type of tautomerism. J. chem. Soc. London 1936, 873—890. — Gitterkonstante und Raumgruppe der *n*-Butylverbindung (Alkohol) von Dichlorobis(trialkylphosphin)- μ -dichlorodipalladium, (III) und (IV); Netzebenenperioden der Methylverbindung (Alkohol).

G. Natta e M. Baccaredda, Esame della cellulosa coi raggi di elettroni. Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 23 (1936) 444—448. — Netzebenenperioden.

L. Pauling and D. C. Carpenter, The crystal structure of metaldehyde. J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1274—1278, 6 Fig. — Vollst. Strukturbestimmung.

G. Pólya, Tabelle der Isomerenzahlen für die einfacheren Derivate einiger zyklischer Stammkörper. Helv. Chim. Acta 19 (1936) 22—24. — Theor. Abh.

E. K. Rideal, Discussion on surface phenomena films. Proc. Roy. Soc. London [A] 155 (1936) 684—711, 5 Fig. — Neun Diskussionsbeiträge.

L. Ruzicka, T. Reichstein und R. Pulver, Synthese des Tetrahydro-artemisiaketons. Helv. chim. Acta 19 (1936) 646—649, 2 Fig. — Pulveraufnahmen von künstlichem und natürlichem Semicarbazon des Tetrahydro-artemisiaketons.

E. Sanero, Studio cristallografico del sale complesso dell' 1, 2, 4-triazolo col cloruro ramico (1). Period. Mineral. 7 (1936) 3—9, 3 Fig. — Gitterkonstanten von $C_2H_3N_3 \cdot CuCl_2$.

K. S. Sundararajan, Optical studies on organic crystals. Part I. Z. Kristallogr. 93 (1936) 238—248. — Vergleich mit strukturellen Messungen.

P. A. Thiessen and J. Stauff, Feinbau und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze langkettiger Fettsäuren. Z. physik. Chem. [A] 176 (1936) 397—429, 21 Fig. — Gitterkonstanten von Na-Stearat

und Na-Palmitat; Raumgruppe von Na-Stearat. Modifikationen.

J. J. Trillat et H. Motz, Structure superficielle des métaux et des polymères organiques. J. Physique Radium [7] 7 (1936) [Bull. Soc. Franc. de Phys. No. 880 (1936) 143]. — *Allg. Bem.*

E. J. W. Verwey and J. H. de Boer, Surface oxide films. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55 (1936) 675—687, 6 Fig. — *Phys. chem. Untersuchung.*

J. Wyart et Yen Ki-Heng, Étude cristallographique de quelques dérivés de l'acide tartrique. C. R. Acad. Sci. Paris 203 (1936) 95—97. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von $C_4H_6O_4N_2$, $C_4H_7O_5N$, $C_6H_{10}O_6$ und $C_8H_{10}O_{13}BK$.*

23. Biologisch wichtige Substanzen.

R. B. Corey and R. W. G. Wyckoff, Long spacings in macromolecular solids. J. biol. Chem. 114 (1936) 407—414, 8 Fig. — *Aufnahmen und Abstände von gummiähnlichen Substanzen, Polysacchariden und Proteinen.*

A. N. J. Heyn, X-ray investigations on the molecular structure of chitin in cell walls. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 39 (1936) 132—135, 4 Fig. — *Strukturvorschlag.*

Y. Matsunaga, Die Gitteränderung von Seidenfibroin beim vollkommenen Trocknen im Vacuum. Naturwiss. 24 (1936) 446—447, 1 Fig. — *Nachweis von intramicellarer Quellung.*

R. Stühler, Die Lagerung der anorganischen Kristallite im Knochen. Naturwiss. 24 (1936) 523. — *Röntgenographischer Nachweis der geregelten Lagerung der anorganischen Kristallite im lamellären Knochen.*

R. W. G. Wyckoff and R. B. Corey, X-ray diffraction patterns from reprecipitated connective tissue. Proc. Soc. exp. Biol. Medicine 34 (1936) 285—287, 2 Fig. — *Aufnahmen (mit Abständen) einer getrockneten Rattenschwanzsehne und einer wiederausgefällten Sehne, getrocknet durch Strecken, zeigen dieselben Linien.*

24. Technische Substanzen.

C. S. Fuller, Gutta-percha. Effect of vulcanization on its X-ray diagram. Ind. Engng. Chem. 28 (1936) 907—912, 6 Fig. — *Netzebenenperioden von vulk. und unvulk. Gutta-percha; Faserperiode für α -Gitterkonstanten für β -Gutta-percha.*

J. W. Mellor, I. Das Rissigwerden und Abrollen von Glasuren (Fortsetzung). Sprechsaal 69 (1936) 486—488, 8 Fig. — *SiO_2 -Strukturen besprochen.*

25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

G. Assarsson, Die Entstehungsbedingungen der hydratischen Verbindungen im System $CaO-Al_2O_3-H_2O$ (flüssig) und die Hydratisierung der Anhydrokalziumaluminat. Sveriges Geol. Undersökning, Ser. C, No. 399. Årsbok 30 (1936) No. 6, 202 S. und 26 Fig. (Stockholm). — *Pulveraufnahmen und Netzebenenperioden von $Ca(OH)_2$, $5CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 34H_2O$, $\alpha-CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 14H_2O$, $\alpha-4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$ (?), $\beta-4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 14H_2O$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12$ (?) H_2O , $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 9H_2O$, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$, $Al(OH)_3$, Bayerit, Hydrargyllit, $Al(OH)_3$ -Gel.*

Q. Sestini, Nuove tendenze nella fabbricazione e nel controllo dei cementi. Il Cemento 34 (1936) 81—84.

Q. Sestini, Nuove tendenze nella fabbricazione e nel controllo dei cementi. (Continuazione e fine). Parte II. — Nuovi metodi di controllo dei cementi. Il Cemento 34 (1936) 117—124, 16 Fig. — *Debyeaufnahmen von $3CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, CaO , einigen Hydraten, Leucit, Augit, Pozzolanerde, Kaolin und Mullit.*

Q. Sestini e L. Santarelli, L'analisi röntgenografica nel controllo dei cementi. Chimica e Industria 18 (1936) 277—285, 24 Fig. — *Pulveraufnahmen, Netzebenenperioden von $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot SiO_2$, CaO , $Ca(OH)_2$, Portlandzement, Pozzolanerde, Augit, Leucit, Kaolin, Mullit usw.*

Autorenregister zu Band 94.

- Aminoff, B., 246—248.
- Bijvoet, J. M., siehe MacGillavry, C. H.
- Buerger, M. J., 87—99, 425—438.
- Burgers, W. G., 304—305.
- Burgers, W. G., and Jacobs, F. M., 299 bis 300.
- Cohen, M. U., 288—298, 306—310.
- Correns, C. W., und Mehmel, M., 337 bis 348.
- Dixon, B. E., siehe Kennedy, W. Q.
- Dolar-Mantuani, L., 313—316.
- Donnay, J. D. H., 410—412.
- Ewald, P. P., und Schmid, E., 150—164.
- Fankuchen, I., 212—221.
- Frevel, L. K., 197—211.
- Hrynakowski, K., und Szmyt, M., 358 bis 366.
- Iball, J., 7—21, 397—409.
- Ievinš, A., und Straumanis, M., 40—52.
- Jacobs, F. M., siehe Burgers, W. G.
- Kennedy, W. Q., and Dixon, B. E., 280 bis 287.
- King, A. J., siehe Miller, W. S.
- Klasens, H. A., Perdok, W. G., and Terpstra, P., 1—6.
- Kolkmeijer, N. H., siehe Roborgh, R. H. J.
- Komar, A., 22—32.
- Kossolapow, G. F., und Trapesnikow, A. K., 53—59.
- Kraus, O., 256—279.
- Machatschki, F., 222—230.
- MacGillavry, C. H., und Bijvoet, J. M., 231—245, 249—255.
- MacLachlan, D., 500—505.
- May, K., 412—413.
- McCulloch, J. D., 143—149.
- Mehmel, M., siehe Correns, C. W.
- Miller, J. J., 131—136.
- Miller, W. S., and King, A. J., 439—446.
- Minder, W., und Stocker, E., 137—142.
- v. Náray-Szabó, St., 367—374, 414—416.
- Neugebauer, Th., 349—357.
- Papapetrou, A., 80—85.
- Perdok, W. G., siehe Klasens, H. A.
- Peyronel, G., 311—312.
- Roborgh, R. H. J., und Kolkmeijer, N. H., 74—79.
- Schafranowsky, I. I., 33—39.
- Schmid, E., 165—196.
- Schmid, E., siehe Ewald, P. P.
- Seitz, F., 100—130.
- Stocker, E., siehe Minder, W.
- Straumanis, M., siehe Ievinš, A.
- Struntz, H., 60—73.
- Szmyt, M., siehe Hrynakowski, K.
- Terpstra, P., siehe Klasens, H. A.
- Tertsch, H., 461—490.
- Trapesnikow, A. K., siehe Kossolapow, G. F.
- Wells, A. F., 447—460.
- Wooster, W. A., 375—396.
- Ziegler, G. E., 491—499.

Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 94
besprochen worden sind.

- Arend, J. P., 417—418.
- Hansen, M., 506.
- Hückel, W., 317—318.
- v. Laue, M., und v. Mises, R., 507.
- Meißner, W. W., 417.
- v. Mises, R., siehe v. Laue, M.
- Neuburger, M. C., 507.
- Pauling, L., and Wilson, E. B., 248.
- Petersen, W., 506—507.
- Poggendorf, J. C., 418.
- Wilson, E. B., siehe Pauling, L.

Sachregister zu Band 94.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

A.

- Adamin ($ZnOH$) $ZnAsO_4$ 60—73.
 $AlAsO_4$ 222—230.
 AlB_{12} 367—374.
 Ammoniumnitrat, NH_4NO_3 358—366.
 Amphibol (Hydro-) 280—287.
 Andalusit (AlO) $AlSiO_4$ 60—73.
 Arsen(3)-oxyd 40—52.

B.

- Baddeleyit, ZrO_2 414—416.
 BaS_3 439—446.
 $Ba_2SiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ 256—279.
 1:2-Benzpyren 7—21.
 Beryllium 53—59.
 Bleiglanz 461—490.
 Blei(2)-nitrat 40—52.

C.

- $(C_2H_5)_3As \cdot AgI$ 447—460.
 $(C_2H_5)_3As \cdot CuI$ 447—460.
 $(C_4H_9)_3P \cdot CuI$ 447—460.
 $Ca_2SiW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$ 256—279.
 $Cd(NH_3)_2Br_2$ 231—245.
 $Cd(NH_3)_2Cl_2$ 231—245.
 $CoSO_3 \cdot 6H_2O$ 1—6.
 $CuCl_2(H_2O)_2$ 231—245.
 $Cu_2SiW_{12}O_{40} \cdot 27H_2O$ 256—279.
 5:6-Cyclopenteno-1:2-benzanthracen
 7—21.

E.

- Epididymit 461—490.
 Eudidymit 461—490.

F.

- $FeAs_2$ 425—438.
 $FeAsS$ 425—438.
 FeS_2 425—438.
 $FeSb_2$ 425—438.
 $FeSbS$ 425—438.
 Fluoren 397—409.
 Fluorenon 397—409.
 Fluorit 461—490.

G.

- Gips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 375—396.
 Glimmer 461—490.

H.

- Halloysit 337—348.
 Harnstoff, $CO(NH_2)_2$ 358—366.
 $Hg(NH_3)_2Br_2$ 231—245.
 $Hg(NH_3)_2Cl_2$ 231—245.
 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ 256—279.
 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ 256—279.
 Hydrargillit 461—490.

K.

- Kaolinit 337—348.
 Kieselzinkerz 461—490.
 KNO_2 491—499.
 $K_5BW_{12}O_{40} \cdot 18H_2O$ 256—279.
 $K_4SiW_{12}O_{40} \cdot 18H_2O$ 256—279.
 K_2OsBr_6 143—149.
 K_2OsCl_6 143—149.
 K_2ReCl_6 246—248.

L.

- Libethenit ($CuOH$) $CuPO_4$ 60—73.
 $Li_3HSiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ 256—279.
 $Li_3HSiW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$ 256—279.

M.

- Methylcholanthren 7—21.
 $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ 1—6.
 Montmorillonit 337—348.

N.

- $NaCl$ 22—32.
 Na_2CrO_4 131—136.
 NH_4N_3 197—211.
 $Ni-Fe$ 301—305.
 $NiSO_3 \cdot 6H_2O$ 1—6.

O.

- Orthoklas 461—490.

P.

- Plagioklas 313—316, 461—490.
 Proustit 461—490.

Pyrargyrit 461—490.

Pyrit 461—490.

Q.

Quarz 222—230, 461—490.

R.

Rb_2S 412—413.

Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$ 358—366.

S.

Silber Uranylacetat 212—221.

Spinell 461—490.

T.

Thallium(1)-chlorid 40—52.

$ThSiW_{12}O_{40} \cdot 27 H_2O$ 256—279.

$ThSiW_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O$ 256—279.

β -Titan 299—300.

Tone 74—79.

Trithioharnstoffcuprochlorid 137—142.

U.

UP_2O_7 311—312.

Z.

Zinn 53—59.

$Zn(NH_3)_2Br_2$ 249—255.

$Zn(NH_3)_2Cl_2$ 249—255.

$Zn_2SiW_{12}O_{40} \cdot 27 H_2O$ 256—279.

DATE _____

**PERIODICALS MUST BE RETURNED
TO PERIODICALS DESK ONLY**

DEMCO 38-297